ORSAY
n° d'ordre : 3439

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3e cycle

spécialité CHIMIE-PHYSIQUE

PAR

Mlle Térésa MONTORO-ORDONEZ

SUJET : Etude spectroscopique des interactions moléculaires appliquée aux composés indoliques.

soutenue le 9 Juin 1983 devant la Commission d'examen

MM. R. MARX Président

J. JOUSSOT-DUBIEN

R. LEFEBVRE

B. SOEP

A. LOPEZ-CAMPILLO

E. C. LIM (membre invité)

UNIV. LIBRARY NEB.

ORSAY
n° d'ordre : 3439

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR 3e cycle

spécialité CHIMIE-PHYSIQUE

PAR

Mlle Térésa MONTORO-ORDONEZ

SUJET : Etude spectroscopique des interactions moléculaires appliquée aux composés indoliques.

soutenue le 9 Juin 1983 devant la Commission d'examen

MM. R. MARX Président

J. JOUSSOT-DUBIEN

R. LEFEBVRE

B. SOEP

A. LOPEZ-CAMPILLO

E. C. LIM (membre invité)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547306_0043

This work is a spectroscopic analysis of solute-solvent interaction applicable to indole and its derivatives, of which the fluorescence in polar solution presents a strong Stokes shift. The fluorescence systematic study, in function of temperature in polar and non polar solvent, shows that indole, contrary to its derivative the N-Methyl-indole (NMI) joins complexes with the molecules of polar solvents (alcohols).

The observed Stokes shift in these solvents, is attributed to dipolar interactions between the solute (of NMI or Indole complexe) and the solvent.

Adiabatic supersonic expansion (gaseous phase) show that indole complexes are formed by hydrogen bond.

Je remercie M. S. Leach de m'avoir accueillie au Laboratoire de Photophysique Moléculaire.

Je remercie Madame le Professeur R. Marx d'avoir bien voulu présider mon Jury de Thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que me font le Professeur J. Joussot-Dubien et le Professeur E.C. Lim en acceptant de faire partie de ce Jury.

J'exprime ma sincère gratitude à M.R. Lefebvre, Directeur de notre Laboratoire, qui a accepté d'être Membre du mon Jury.

Je suis reconnaissante à Mlle Eva Migirdicyan pour les encouragements qu'elle m'a prodigués et l'aide précieuse apportée à la rédaction de ce mémoire.

Je remercie M. A. Tramer dont les conseils m'ont été particulièrement précieux.

Merci aussi à C. Jouvet pour sa collaboration enthousiaste et efficace dans les expériences en jet supersonique.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à A. Lopez Campillo et B. Soep de m'avoir dirigée tout au long de cette étude et pour l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je tiens à remercier vivement Mlle O. Benoist d'Azy dont le travail a été précieux pour la réalisation de cette Thèse.

Mes vifs remerciements à M. J. Lefèvre dont le concours a permis la réalisation matérielle de ce travail.

Finalement, je veux exprimer ici mon amitié à tous les membres du Laboratoire de Photophysique Moléculaire.

Introduction 3

Chapitre I : Techniques expérimentales 12

- Introduction 12

EXPERIENCES EN PHASE CONDENSEE 12

I - Préparation des solutions 12

II - Etude de la fluorescence en excitation continue .. 14

* Description du cryostat 15

III - Etude de la fluorescence résolue dans le temps 17

* Description du dispositif expérimental 17

a) Source lumineuse 17

b) Détection optique 19

c) Montage électronique 19

EXPERIENCES EN PHASE GAZEUSE : JET SUPERSONIQUE 23

I - Introduction 23

II - Propriétés d'un jet supersonique 24

III - Formation de complexes dans le jet 29

IV - Dispositif expérimental..... 30

a) Source lumineuse 31

b) Jet supersonique 33

c) Système de détection optique 37

d) Chaîne électronique 39

Chapitre II : FLUORESCENCE DES SOLUTIONS INDOLIQUES
SOUS EXCITATION CONTINUE 42

I - Spectres de fluorescence du NMI 44
a) Solutions non polaires 44
b) Solutions polaires 45

II- Spectres de fluorescence de l'Indole et du 3MI 57
a) Solutions non polaires 57
b) Solutions polaires 58
c) Solutions non polaires à basses températures 64

Conclusions 68

Appendice 70

Chapitre III : FLUORESCENCE DES SOLUTIONS INDOLIQUES
SOUS EXCITATION PULSEE 78

Introduction 78

I - Spectres de fluorescence résolus dans le temps de
l'Indole et du NMI en milieu polaire 79

II - Déclin de fluorescence de l'indole et du NMI en milieu
polaire 85
a) Température ambiante et basse température 85
b) Températures intermédiaires 89

Conclusions 92

Chapitre IV : COMPLEXES DE L'INDOLE ET DU NMI FORMES DANS UN JET SUPERSONIQUE - COMPLEXES A LIAISON HYDROGENE 94

I - Introduction 94

II - Formation des complexes dans le jet 95

a) Complexes avec les atomes du gaz porteur : molécules de Van der Waals 96

b) Formation des dimères 99

1) Formation directe : par collision à trois corps 103

2) Formation indirecte : par l'intermédiaire d'un complexe avec l'hélium 106

c) Formation complexe mixte 114

III - Résultats expérimentaux 120

A - Complexes du N-Méthyl-Indole 123

1) N-Méthyl-Indole dans l'Hélium :

a) Complexes de Van der Waal 123

b) Complexes NMI-NMI 128

2) Complexes NMI-Dioxane, NMI-Ethanol 136

B - Complexes de l'Indole 138

C - Complexes Indole-Dioxane, Indole-Ethanol, Indole-Eau 141

* Nature des complexes 146

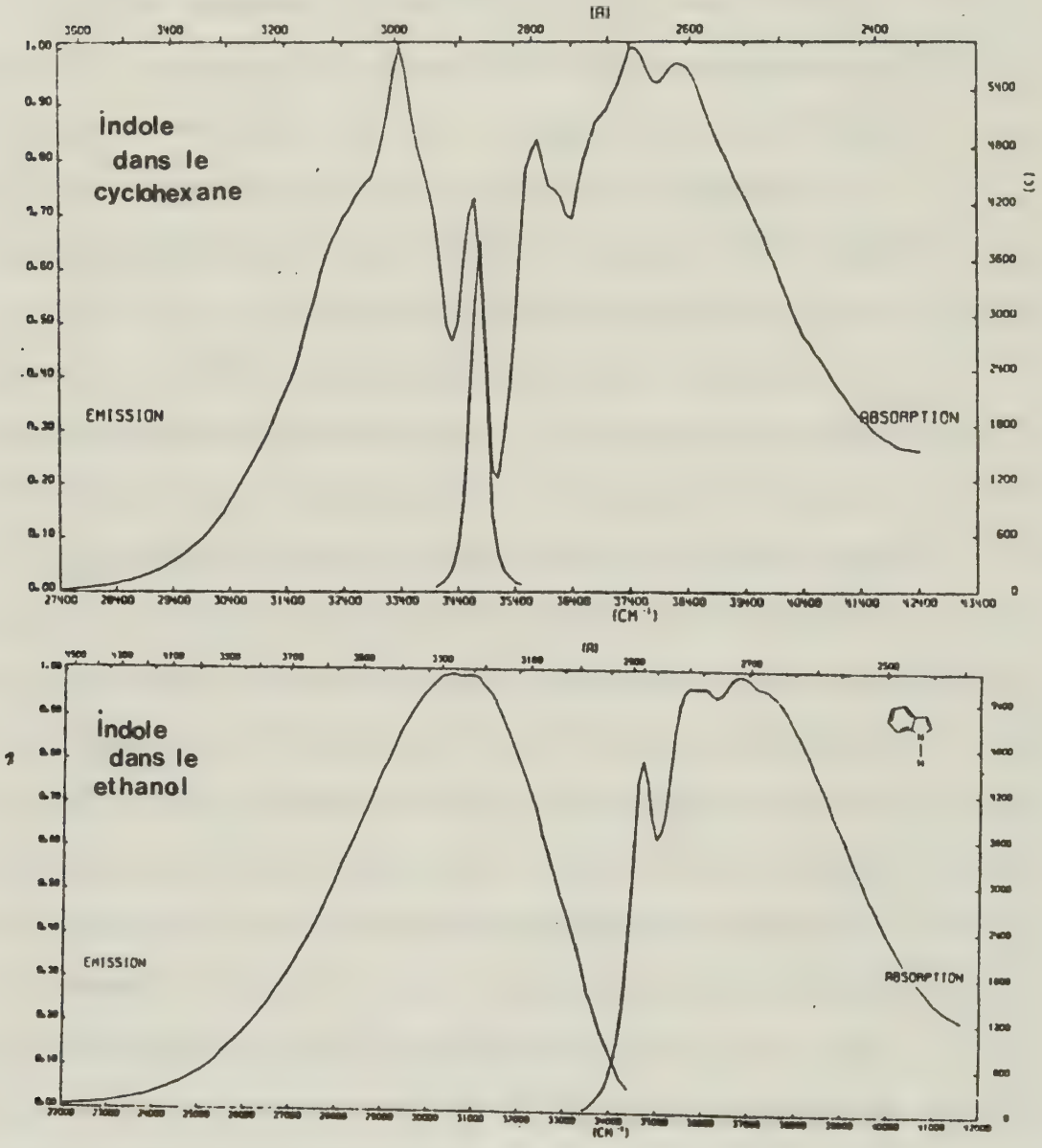
Conclusions 150

Conclusions générales 154

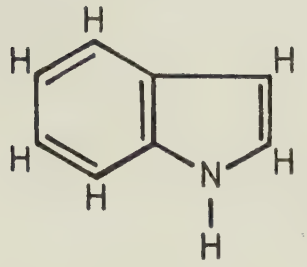
INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire a pour objet de présenter nos travaux effectués par spectroscopie électronique sur les interactions moléculaires en phase condensée, et en phase gazeuse par la technique du jet supersonique . En phase condensée, les solutions de notre chromophore ont été étudiées à diverses températures dans des solvants soit polaires, les alcools principalement, soit non polaires, les paraffines. Nous nous sommes principalement intéressés aux interactions soluté-solvant, et nous avons centré nos travaux sur des molécules de type indolique, telles que l'Indole, le N-Méthyl - Indole, et le 3-Méthyl -Indole. Nous avons choisi les molécules de type indolique car ce type de molécules joue un rôle important en biologie. Le noyau indolique est le chromophore du tryptophane, qui, avec la Tyrosine et la Phénylalanine sont les trois aminoacides aromatiques qui entrent dans la constitution des protéines.

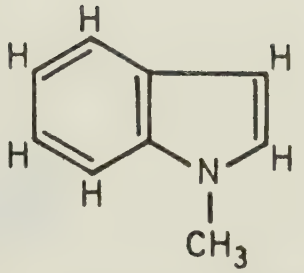
d'absorption ne sont pas très différents en solution polaire et non polaire.



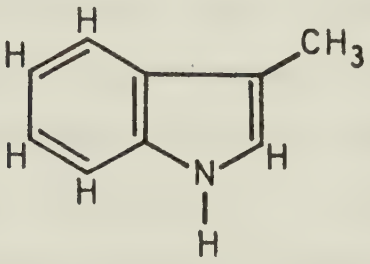
La fluorescence "anormale" de l'indole et de ses dérivés dans les solvants polaires a donné lieu à une



INDOLE



N-METHYL-INDOLE



3-METHYL-INDOLE

Les molécules contenant un noyau indolique ont été très étudiées et elles présentent un comportement spectroscopique que certains auteurs considèrent comme anormal. En effet, en solution diluée dans des solvants non polaires, ces molécules ont des fluorescences qui présentent une structure et pas de déplacement de Stokes appréciable (différence entre les bandes origines des spectres d'absorption et d'émission). En revanche, dans les solvants polaires, les spectres de fluorescence, beaucoup plus larges perdent leur structure et présentent un important déplacement de Stokes. Toutefois les spectres

alors l'état excité de plus basse énergie à partir duquel se produit l'émission. Cette interprétation permet aussi d'expliquer la faible corrélation entre les constantes diélectriques et les valeurs du déplacement de Stokes.

Ces travaux ont inspiré Walker et col (3) qui ont proposé une toute autre interprétation des effets de solvant sur les spectres électroniques de l'indole. En effet, ces auteurs attribuent à la formation d'un exciplexe (complexe à l'état excité) le déplacement progressif vers le rouge du spectre d'émission de l'indole lorsque la concentration d'alcool augmente dans le mélange. Dans les mêmes conditions expérimentales,le spectre d'absorption reste pratiquement inchangé. Ils suggèrent également l'inversion des niveaux ^1L_a et ^1L_b par suite de la formation de cet exciplexe.

Tous ces travaux ont été effectués à température ambiante. Une variation de la température des solutions conduit à des modifications des spectres électroniques de l'indole et de ses dérivés.

Eisinger et Navon (1969) ont montré que le spectre d'émission de l'indole et de ses dérivés dans les solvants polaires se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsqu'on refroidit l'échantillon (4). Pour ces auteurs,

abondante littérature et à une série d'interprétations différentes.

Van Duuren (1961) a été le premier à signaler l'important déplacement de Stokes des spectres d'émission des dérivés indoliques dans des solutions polaires (1). Il a indiqué l'existence d'une corrélation entre la constante diélectrique des solvants et le déplacement observé vers les grandes longueurs d'onde.

Mataga et ses collaborateurs (1954) ont étudié les effets de solvant sur les spectres électroniques de l'indole (2). Le spectre d'absorption de cette molécule présente dans l'UV proche deux bandes électroniques situées à ~ 35000 et ~ 37000 cm^{-1} et attribuées aux transitions de l'état fondamental vers les états excités ^1L_b et ^1L_a, par analogie avec les niveaux excités du styrolène. Ce spectre d'absorption est peu modifié par la polarité du solvant. En revanche, les spectres de fluorescence de l'indole en solution dans des mélanges de paraffines et d'alcool se déplacent vers le rouge lorsque la concentration d'alcool augmente. Ils ont attribué ce déplacement de Stokes à une stabilisation des états excités, plus importante pour ^1L_a que pour ^1L_b, probablement à cause du moment dipolaire plus élevé de l'état ^1L_a. Il en résulte une inversion des niveaux ^1L_a et ^1L_b pendant la durée de vie de l'état excité ; l'état ^1L_a devient

avec les molécules polaires du solvant. Ceci n'est plus vrai lorsque l'hydrogène du groupement >N-H est remplacé par un méthylé comme par exemple dans le N-méthyl -indole.

Telles sont les interprétations les plus importantes du déplacement vers les grandes longueurs d'onde des spectres d'émission par rapport aux spectres d'absorption des dérivés indoliques dans des solvants polaires. Ces interprétations peuvent être classées selon le type d'interaction considéré.

a) Interactions non spécifiques, en particulier les interactions de type dipolaire entre le chromophore et les molécules polaires de solvant.

b) Interactions spécifiques comme les liaisons hydrogènes et la formation d'exciplexe.

Dans ce travail nous avons étudié la nature de l'espèce émettrice responsable des anomalies spectroscopiques observées dans un milieu polaire. Dans ce but nous avons essayé, pour chaque chromophore étudié, de déterminer d'abord l'influence des interactions non spécifiques soluté-solvant sur le déplacement de Stokes observé en solution polaire. Puisque la molécule d'indole et ses dérivés ont un moment dipolaire permanent, nous avons considéré plus particulièrement les interactions de type dipolaire et les processus de réorientation qui leur sont associés.

Nous avons donc fait une étude comparative de l'émission du chromophore en solution polaire et non polaire

c'est le temps de relaxation des molécules de solvant qui contrôle le déplacement de Stokes. En milieu fluide à température ambiante, ce temps est suffisamment court pour permettre aux molécules de solvant de s'adapter à la nouvelle configuration électronique correspondant à l'état excité du chromophore. L'émission se produit donc à partir d'un état bien stabilisé. Lorsque la température baisse, la viscosité du milieu augmente, et les temps de relaxation des molécules de solvant atteignent alors des valeurs supérieures à la durée de vie de l'état excité de la molécule d'indole. L'émission du chromophore se produit donc à partir d'un état non stabilisé et le spectre se déplace vers les courtes longueurs d'onde.

Van der Donckt (1969) attribue la faible corrélation observée entre les déplacements de Stokes et les constantes diélectriques des solvants tels que l'éthanol et l'eau, à la formation d'une liaison hydrogène entre les molécules indoliques et les molécules du solvant (5).

Dans les travaux mentionnés jusqu'ici les auteurs mettent particulièrement l'accent sur les interactions entre les molécules de solvant et le chromophore à l'état excité. Toutefois, Cazeau et collaborateurs (1973) ont montré par spectroscopie d'absorption U.V (5) que l'indole est ses dérivés, forment déjà à l'état fondamental des complexes

REFERENCES

(1) B.L. Van Duren
J. Org. Chem. 26, 2954 (1961)

(2) N. Mataga, Y. Torihashi, K. Ezumi
Theoret. Chim. Acta 2, 158 (1964)

(3) a) M.S. Walker, W. Bednar, R. Lumry
J. of Chem. Phys. 47, 1020 (1967)

b) M.S. Walker, W. Bednar, R. Lumry, F. Mumries
Photochem. Photobiol. 14, 197 (1971)

c) M.S. Walker, W. Bednar, R. Lumry
Molecular Luminiscence, Ed. E.C.
Lim. W.A. Benjamin, Inc. New York (1969)

(4) J. Eisinger, G. Navon
J. Chem. Phys. 50, 2069 (1969)

(5) Van der Donckt
Bull. Soc. Chim. Belges 78, 69 (1969)

(6) C. Cazeau-Dubroca, F. Dupuy, M. Martineaud, A. Lopez-Campillo
Chem. Phys. Letters 33, 126 (1973)

en fonction de la température, ce qui permet de régler la viscosité du milieu et d'agir ainsi sur les processus de réorientation. Une étude directe de ces processus de réorientation a été réalisée à l'aide de la spectroscopie résolue dans le temps. Dans le cas où les interactions dipolaires ne sont pas les seules responsables du déplacement observé nous avons tenu compte de l'existence de complexes à l'état fondamental entre le soluté et le solvant. La dernière partie de notre travail est consacrée à la détermination de la nature de ces complexes. Pour éviter les modifications dues à la présence de la cage de solvatation, nous avons travaillé directement sur les complexes formés dans un jet supersonique (phase gazeuse).

Tout au long de ce travail nous avons accordé un intérêt tout particulier à la comparaison des résultats obtenus pour l'indole et pour le N-Méthyl -indole. Ce dérivé méthylé obtenu par substitution du H du groupement >N-H par un substituant méthyl ne forme pas de complexes et de ce fait il nous sert d'étalon pour les études sur la fluorescence.

C H A P I T R E I

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes utilisées pour l'étude spectroscopique de nos chromophores. Dans la première partie nous décrivons les dispositifs expérimentaux destinés à l'étude des fluorescences des solutions soit soumises à une excitation continue soit à une excitation pulsée. Dans ce dernier cas, nous avons analysé la distribution spectrale de la fluorescence résolue dans le temps et le déclin de fluorescence. Dans la deuxième partie, nous allons présenter le jet supersonique qui nous a permis d'effectuer les expériences en phase gazeuse.

EXPERIENCES EN PHASE CONDENSEE

I - Préparation des solutions

L'indole, le 3-méthyl -indole (3MI) et le n-méthyl -indole(N sont des produits Fluka A.G. L'indole et le 3-méthyl -

centrations permettent d'éviter la précipitation du soluté en cristallites, lors du refroidissement des solutions (1).

11 - Etude de la fluorescence en excitation continue

Les spectres de fluorescence des solutions sont analysés à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin-Elmer-MPF-3, couplé à un enregistreur QPD-33. La source d'excitation est une lampe à Xénon (150 watts).

Les échantillons sont refroidis grâce à un cryostat réalisé au laboratoire. Ce cryostat permet de travailler à des températures comprises entre 77 et 300 K , domaine de températures dans lequel les solvants utilisés ont leurs points de congélation.

Ce dispositif nous permet de contrôler la vitesse de refroidissement et de maintenir l'échantillon à une température donnée pendant un temps suffisamment long pour pouvoir enregistrer les spectres.

Le cryostat a été construit pour s'adapter au spectrofluomètre P.E., mais il peut être aussi employé pour les mesures de spectroscopie résolue dans le temps.

indole ont été purifiés par sublimation sous vide et le n-méthyl -indole par distillation fractionnée.
Les solvants utilisés sont les suivants :

Octane, Merck
3-Méthyl -Pentane, Fluka A.G.
Pentanol (3), Merck
Pentanol (1), Fluka A.G.
Pentanol (1), Merck
Propanal (2), Merck
Heptanol (2), Merck
Butanol , Aldrich
Ethanol , Merck
Dioxane , Eastman

Ce sont tous des produits spectroscopiquement purs. L'excitation de ces solvants dans les mêmes conditions expérimentales que celles des solutions ne donne lieu à aucune émission parasite située dans la région spectrale correspondant à la fluorescence de l'indole et de ses dérivés.

Les concentrations des solutions étudiées sont toujours inférieures ou égales à $5 \times 10^{-4} M/\ell$. De telles con-

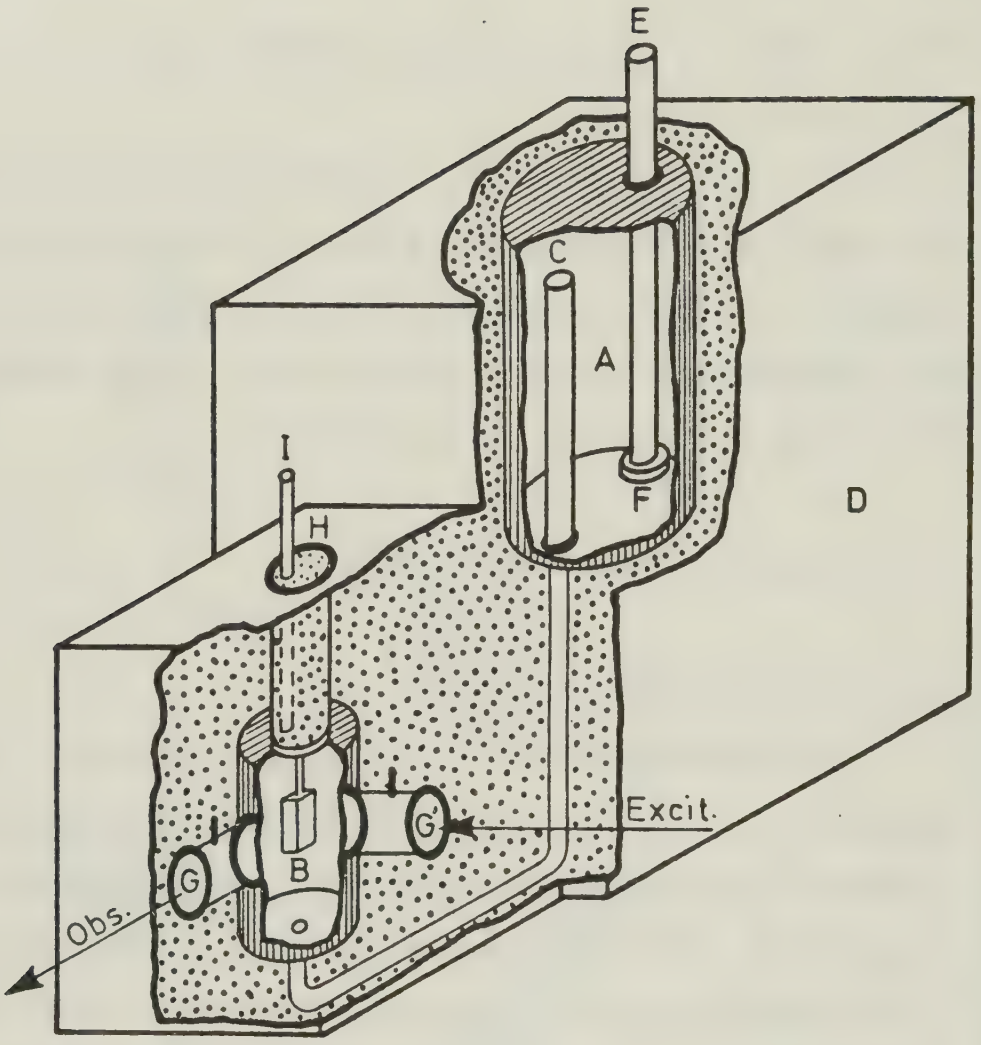


Figure I.1 : Schéma du cryostat

* *Description et fonctionnement du cryostat*

Le schéma du cryostat est donné dans la figure I -1. Le réservoir A, contenant l'azote liquide est en communication, au moyen du tube C, avec le compartiment B où se trouve l'échantillon. La résistance F, placée à l'extrémité du tube E permet d'évaporer de l'azote liquide ; l'azote gaz ainsi formé passe dans B par le tube C dont le diamètre est suffisamment faible pour limiter les fluctuations thermiques dans le flux gazeux. Après avoir refroidi l'échantillon, l'azote s'échappe dans l'atmosphère par un tube latéral. Le flux du gaz est réglé par l'intensité du courant dans la résistance F, cette intensité étant contrôlée par un variac.

La solution est placée dans un tube de suprasil de 2mm de diamètre extérieur, maintenu par le porte échantillon H. Une résistance de 100 Ω servant de thermomètre est fixée près du tube de suprasil.

Au niveau de l'échantillon et à angle droit se trouvent deux fenêtres G et G' formées par deux cellules d'absorption en suprasil (ϕ 20 mm, parcours optique 20 mm) vidées et scellées. La face extérieure des fenêtres est balayée en permanence par un faible courant d'azote sec empêchant ainsi la formation de givre.

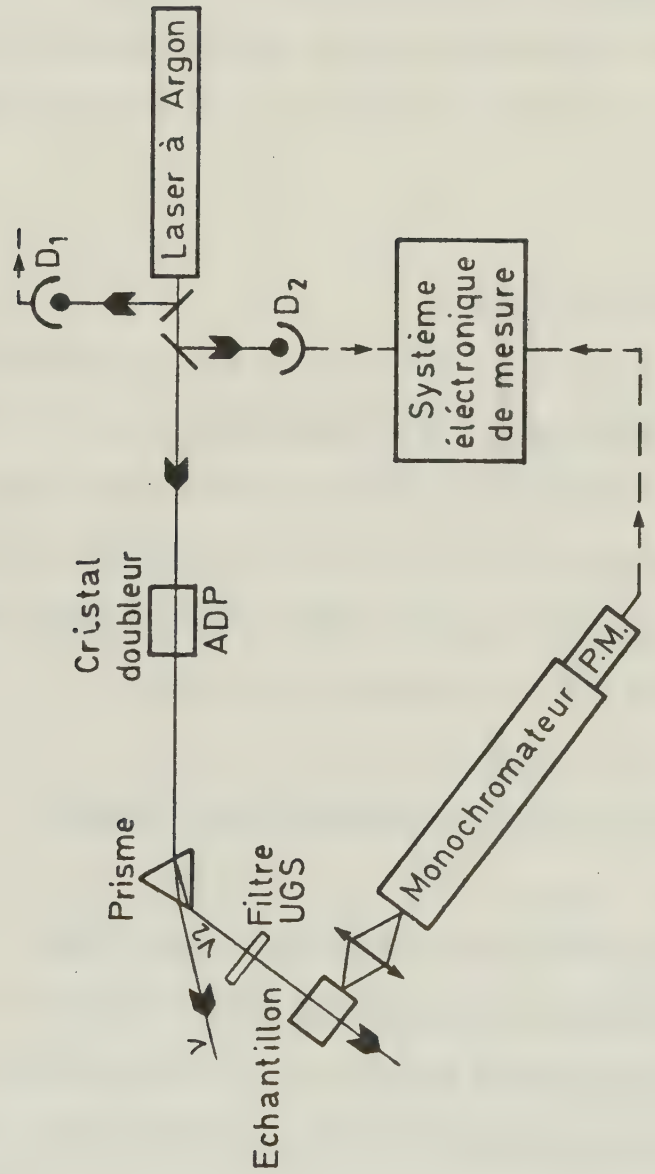


Figure I-2 : Schéma d'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour les mesures résolues dans le temps

III - Etude de la fluorescence résolue dans le temps

A l'aide du dispositif expérimental représenté sur la figure I -2, nous avons étudié les spectres de fluorescence intégrée et résolue dans le temps et le déclin de fluorescence des solutions d'indole et de N-Méthyl - indole en fonction de la température.

* *Description du dispositif expérimental*

a) Source lumineuse :

Les échantillons, placés dans le cryostat, sont excités à l'aide d'un laser à argon ionisé (CR-12 de Coherent) à verrouillage de modes, travaillant sur la raie 5145Å c'est à dire 19.436,3 cm^{-1}. Cette fréquence a été doublée grâce à un cristal doubleur A.D.P. refroidi à environ -15°. Le premier harmonique est séparé de la fréquence fondamentale à l'aide d'un prisme en silice et la lumière parasite est éliminée par un filtre UG5. La longueur d'onde excitatrice est alors de 2572,5 Å. Cette radiation permet d'exciter la transition de l'indole et de ses dérivés.

La forme de l'impulsion a été contrôlée par une diode rapide D_1 (temps de montée 60ps) et un oscilloscope à échantillonnage. La largeur temporelle de l'impulsion laser est de 250 ps.

ce qui correspond au pas de 50 cm^{-1}.

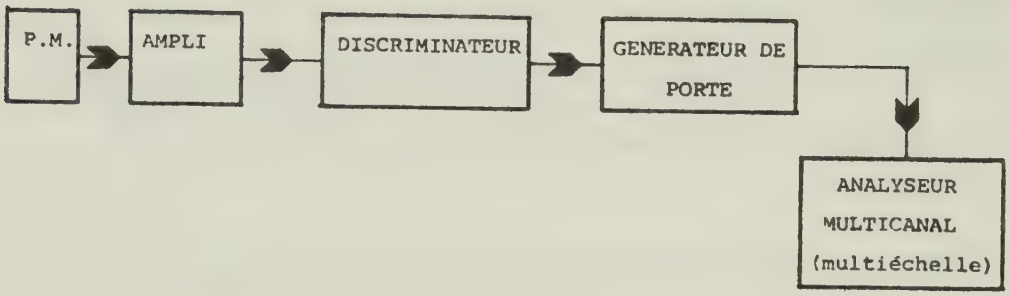


figure I.3

chaîne électronique d'enregistrement des spectres de fluorescence intégrée dans le temps

2) *Courbes de déclin de la fluorescence*

Le montage électronique pour ce type de mesures est présenté sur la figure I-4. Les signaux logiques, sortant du discriminateur, sont envoyés sur un convertisseur temps-amplitude qui délivre à son tour un signal proportionnel à leur retard par rapport au signal de référence laser. Ce signal de référence est obtenu avec une diode rapide DPY-13 (D_2, temps de montée 1ns), et un discriminateur. La largeur de l'impulsion laser enregistrée avec ce mon-

b) Détection optique :

L'observation de la fluorescence se fait dans une direction perpendiculaire à celle de l'excitation. La lumière de fluorescence collectée par un système optique conventionnel est dispersée par un monochromateur HRS de Jobin-Yvon, et ensuite envoyée sur un photomultiplicateur.

c) Montage électronique :

Le signal électronique à la sortie du photomultiplicateur (PM) passe par des chaines de mesure différentes selon le type d'expérience. Etant donné que le nombre de photons qui arrive sur le photomultiplicateur est suffisamment faible, nous avons utilisé dans tous les cas la technique du comptage de photons :

1) Spectres de la fluorescence intégrée dans le temps :

Les signaux analogiques délivrés par le PM sont amplifiés, et convertis en signaux logiques par le discriminateur (voir schéma figure I-3). Ces signaux sont envoyés sur un générateur de porte et puis sur un analyseur multicanal, qui travaille en mode multiéchelle. Les signaux sont accumulés dans un canal pendant 3s,

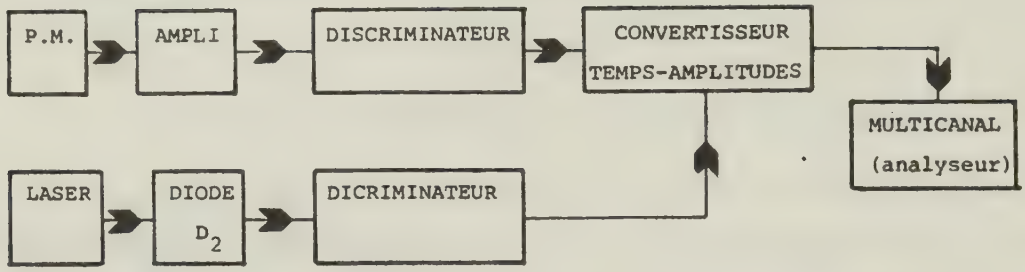


Figure I-4

Montage électronique pour enregistrer le déclin de la fluorescence

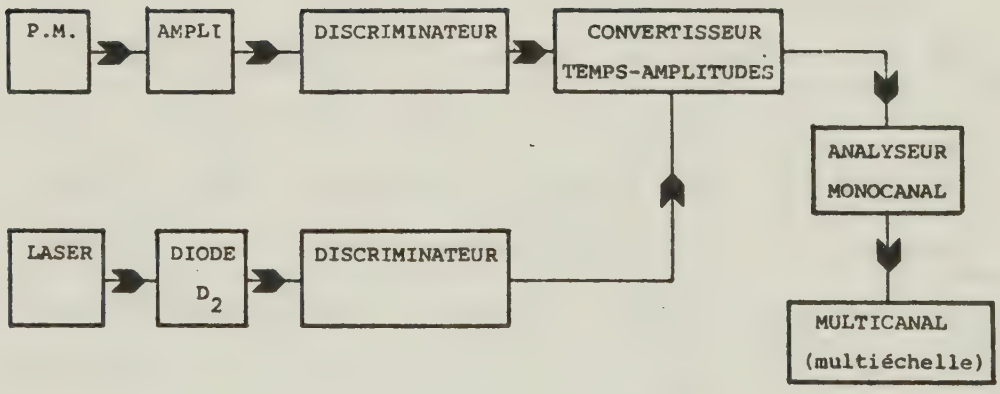


Figure I-5

Montage électronique pour obtenir les spectres résolus dans le temps

tage est de 0,6 à 0,7 ns.
L'analyseur multicanal travaillant en mode analyseur d'amplitude, reçoit les signaux sortant du convertisseur et fait la statistique en fonction de leur amplitude, c'est à dire de leur retard.

3) *Spectre de la fluorescence résolue dans le temps :*

La chaîne électronique utilisée, figure I-5, est très semblable à la précédente. Dans le cas présent, le signal sortant du convertisseur temps-amplitude passe à travers un analyseur monocanal et est ensuite envoyé dans l'analyseur multicanal (mode multiéchelle). L'analyseur monocanal laisse passer sur le multicanal les signaux correspondant à un certain retard (une certaine amplitude) avec une résolution de ~ 0.5 ns. Ceci permet d'enregistrer la fluorescence à différents temps après l'impulsion laser. Nous avons enregistré la fluorescence de l'échantillon à 1, 2, 3 et 4ns après l'impulsion. Pour ces spectres le temps d'accumulation par canal était de 12s.

II - *Propriétés d'un jet supersonique*

Pour caractériser la détente on introduit le nombre de Mach $M = \frac{u}{a}$, u étant la vitesse hydrodynamique et $a = \sqrt{\frac{\gamma KT}{m}}$ la vitesse du son dans le milieu à la température T. Lors de la détente, le nombre de Mach augmente car u augmente et T diminue. La relation entre le nombre de Mach, la pression et la température avant (Po,To) et après (P,T) la détente s'écrit (2) :

$$\frac{T}{T_o} = \left(\frac{P}{P_o}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{1}{1 + \frac{(\gamma-1)M^2}{2}} \qquad \text{I-1}$$

où $\gamma = \frac{Cp}{Cv}$; $\gamma = \frac{5}{3}$ pour un gaz parfait (hélium). Il a été montré (3) que le nombre de Mach est une fonction de x/D où D est le diamètre de la tuyère et x la distance à sa sortie. La température T et la pression P dans le jet sont alors fonction de la distance relative x/D à la tuyère. De même la densité du gaz ρ est fonction de x/D, et elle est reliée à M par la relation

$$\left(\frac{\rho}{\rho_o}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{(\gamma-1)M^2}{2}} \qquad \text{I-2}$$

ρ_o étant la densité initiale du gaz.

EXPERIENCES EN PHASE GAZEUSE : JET SUPERSONIQUE

I - Introduction

Les propriétés du jet supersonique sont basées sur la détente adiabatique d'un gaz contenu dans un réservoir porté à une pression élevée P_o et à une température T_o. Ce gaz est détendu à travers une tuyère de diamètre D dans une enceinte maintenue à basse pression P_1. Si le diamètre D est plus grand que le libre parcours moyen des particules, il se produit un mouvement d'ensemble de celles-ci qui s'échappent du réservoir à travers la tuyère. Les particules les plus rapides entraînent les plus lentes et les chocs à la sortie de la tuyère vont uniformiser les vitesses, réduisant ainsi la température T translationnelle. L'expansion adiabatique ainsi réalisée convertit l'énergie interne du gaz à la température T_o en énergie cinétique de translation d'un flot ordonné : $\frac{1}{2} m u^2 = \Delta H = Cp\Delta T$

$\rightarrow \quad u = \sqrt{\frac{2Cp\Delta T}{m}}$ u étant la vitesse hydrodynamique et m la masse d'une molécule. La température finale caractérise la distribution des vitesses.

cerclée par des ondes de choc créées par les particules refroidies qui se heurtent au gaz résiduel. Cette zone est limitée par le disque de Mach, endroit où la pression d'impact est égale à la pression résiduelle (P_1). La position relative du disque de Mach x_M/D est donnée par l'expression (2) :

$$x_M/D = 0.67\sqrt{\frac{P_o}{P_1}} \qquad (P_o \text{ en bar}, \quad P_1 \text{ en torr})$$

I-5

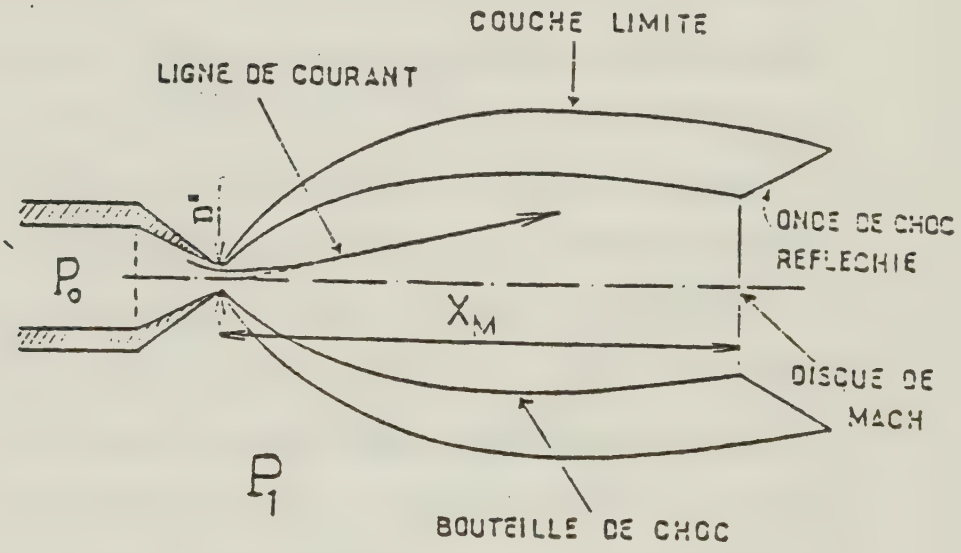


figure I-6 : "bouteille de Mach"

De plus cette zone "de silence" n'est pas impénétrable par le gaz résiduel. En fait à partir de x/D $\sim \frac{1}{2} x_M/D$

Lorsqu' on s'éloigne de la sortie de la tuyère, la pression, la température et la densité du gaz diminuent ; les collisions se raréfient (comme nous le verrons plus loin) et le refroidissement du jet n'est plus assuré. On atteint ainsi un nombre de Mach limite M_T qui détermine la température limite du jet. Ce nombre de Mach limite est donné par un calcul classique :

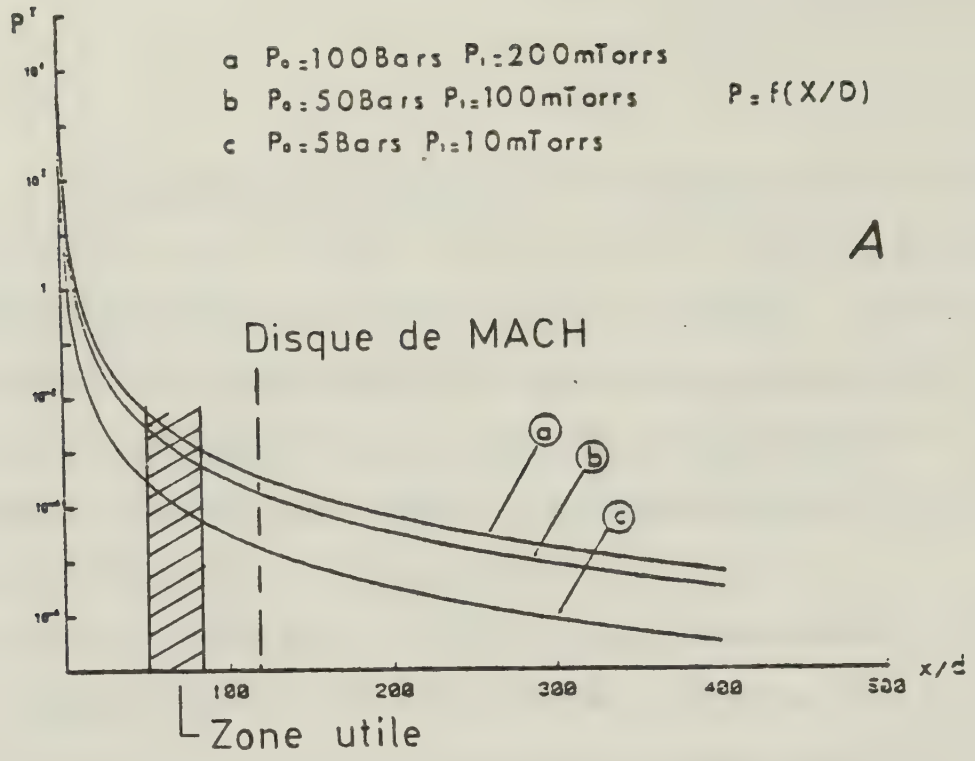
$$M_T = (P_o D)^{0.47} \quad (P_o \text{ en torr, D en cm}) \qquad \text{I-3}$$

Une relation approchée entre le nombre de Mach et la distance relative x/D est donnée par :

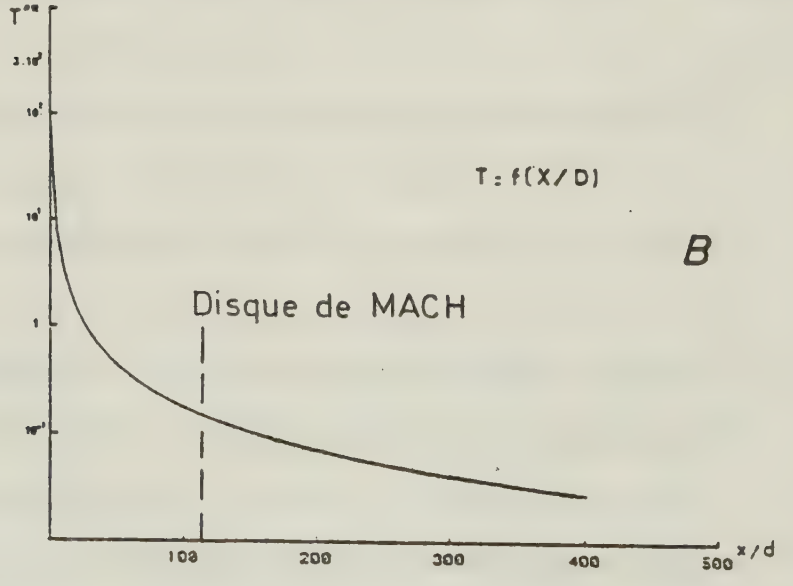
$$M = A(x/D + 0.218)^{\gamma-1} + B(x/D)^{1-\gamma} \qquad \text{I-4}$$

avec A = 3.06 et B = 1.218 pour un gaz monoatomique. Cette relation permet de connaitre T, P et ρ dans le jet pour des valeur x/D pas trop grandes (< 500) car elle n'est valable que pour un écoulement hydrodynamique c'est à dire en présence de collisions.

Dans la réalité comme la vitesse de pompage est limitée, les conditions de détente adiabatique ne sont atteintes que dans une certaine zone appelée "zone de silence" ou "bouteille de Mach" (3). Cette zone est en-



A) - Variation de la pression dans le jet en fonction de x/D



B) - Variation de la température dans le jet en fonction de x/D

Figure I-7

l'hélium à température ordinaire pénètre dans la bouteille de Mach et contribue à la réchauffer. Cette pénétration, comme l'a montré Campargue (2), dépend énormément des conditions expérimentales ; en bref plus les pression P_o, P_1 sont élevées plus la zone de choc est impénétrable.

Notons qu'une fois fixée la vitesse de pompage Vp et le diamètre D, la position du disque de Mach $x_{M/D}$ ne dépend plus de la pression d'injection P_o. En effet la vitesse de pompage volumique V_p définie comme le volume V extrait par unité de temps $V_p = \frac{dV}{dt}$ est indépendant de P_1. Soit $dn_1 = V_p \frac{P_1}{RT} dt$ le nombre de molécules extraites par unité de temps et $dn_o = \frac{P_o}{RT} \frac{\pi D^2}{4} \cdot v dt$ le nombre de molécules entrant dans l'enceinte, v étant la vitesse d'écoulement dans la veine. Dans les conditions d'équilibre $dn_1 = dn_o$, on aura alors $Vp = \frac{P_o}{P_1} \frac{\pi D^2}{4} \cdot v$. Or nous avons vérifié expérimentalement que v ne dépend pas de P_o (au débitmètre), c'est à dire que les effets de la viscosité sont négligeables. Ainsi, une fois fixés V_p et D, le rapport $\frac{P_o}{P_1}$ est indépendant de P_o.

Les variations de la pression et de la température pour un jet supersonique d'hélium pur dans la zone de silence en fonction de x/D pour différents P_o sont représentées sur la figure I-7.

Ces propriétés du jet supersonique ont été largement utilisées pour l'étude des molécules de Van der Waals formées entre le gaz porteur et la molécule. De même il se forme dans la détente d'autres types de complexes entre deux molécules. Ainsi Ito a étudié les complexes à liaison hydrogène entre le phénol et diverses molécules acceptrices de protons (4).

Nous avons donc étudié les différents complexes de l'indole dans une détente d'hélium, soit pur soit mélangé à des molécules complexantes. Nous sommes intéressés par la formation de complexes à l'état fondamental, nous avons donc enregistré le spectre d'excitation de l'indole dans lequel les complexes vont se manifester par l'apparition de bande satellites aux transitions du monomère.

IV - Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (figure I-8) utilisé pour obtenir les spectres d'excitation comprend :

a) une source lumineuse : un laser à colorant pompé par un laser à azote

b) un jet supersonique

c) un système de détection optique

d) une chaîne électronique, complétée par un système de numérisation de données.

III - Formation de complexes dans le jet

Si l'on ensemence le gaz porteur de molécules, il pourra se produire une condensation de ces molécules soit avec le gaz porteur soit entre elles car les températures dans le jet sont très basses. La condensation est limitée par le nombre de collisions à 3 corps. Pour former des complexes, des collisions à trois ou plusieurs corps sont nécessaires, le 3ème corps servant à emporter l'énergie en excès :

$$M + A + A \rightarrow MA + A + E \text{ cinétique}$$

Dans la région voisine de la sortie de la tuyère, de telles collisions se produisent en grand nombre. Cependant les complexes ne vont se former que dans la zone où ils sont thermodynamiquement stables. Cette zone est située à la distance à laquelle l'énergie de liaison est équivalente à l'énergie de collision à deux corps. La distance ainsi définie n'est qu'une limite inférieure très approximative. A des distances trop éloignées de la tuyère, le nombre de collisions à trois corps devient rapidement trop faible. Seule une zone limitée reste utile (figure (I-7A).

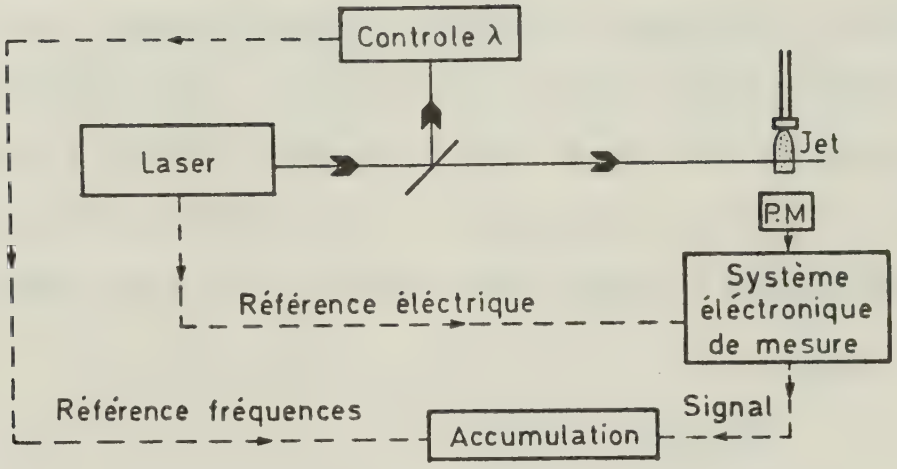


Figure I-8

Schéma d'ensemble

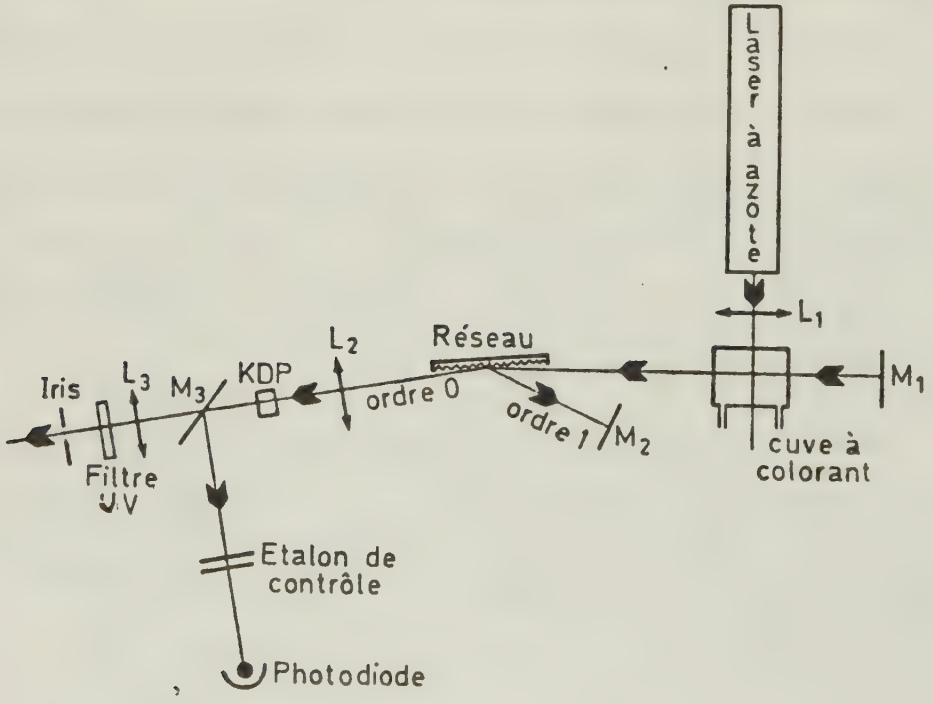


Figure I-9

Schéma du laser a colorant

a) source lumineuse

Le laser à azote, Λ physic 2000, a une puissance de 500 Kw à un taux de répétition de 50 H_z ; sa durée d'impulsion est de 4 ns.

La cavité de l'oscillateur à colorant, type Littman (5) est constitué de deux miroirs réfléchissants à 100 % et d'unréseau de 2000 traits par millimètre (fig. I.9) monté en incidence rasante.

La sélection de fréquences est faite par la rotation du miroir à 100 % , M_2 sur la figure, qui ferme la cavité en renvoyant le faisceau du premier ordre.

Les colorants utilisés sont la Rhodamine 110, Rhodamine 6G, ou un mélange des deux. Ces colorants ne permettent pas l'excitation directe de l'indole et de ses dérivés ; il est donc nécessaire de doubler la fréquence du faisceau laser à l'aide d'un cristal doubleur KDP. Le faisceau laser passe ensuite à travers un filtre UG5(2%) pour éliminer la lumière visible, puis est focalisé sur le jet après collimation. Le système ainsi décrit, permet d'obtenir des impulsions de 1μJ à 35714 cm^{-1} (2800 A), d'une durée de 4 ns. La largeur de la raie est d'environ 1 cm^{-1} (à 35714 cm^{-1})

Pour étalonner la fréquence de la lumière d'excitation, nous nous sommes servis d'un Fabry-Perot en quartz solide,

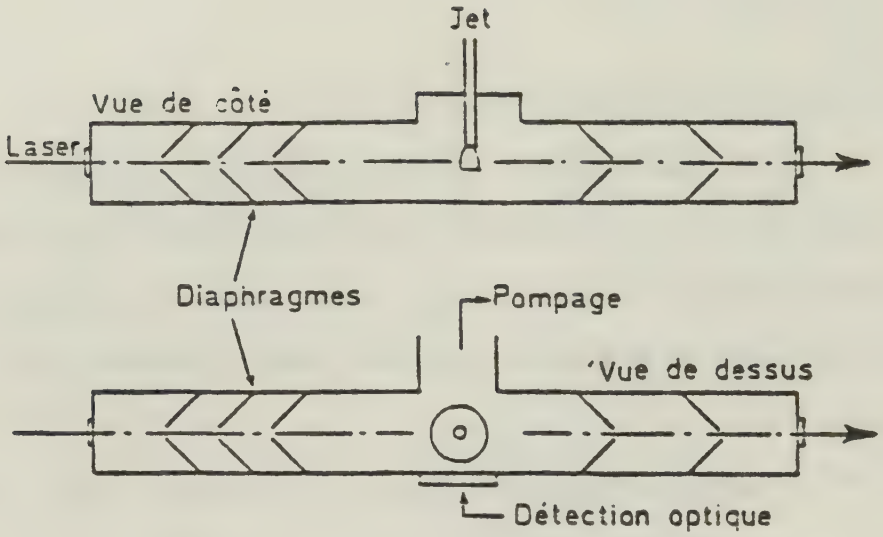


figure I.10 : Schéma du jet

Pour choisir la zone d'excitation on doit tenir compte de plusieurs facteurs : la distance doit être suffisamment grande pour éviter la diffusion du faisceau laser sur la tuyère, afin de ne pas gêner l'observation. En revanche, si on s'éloigne trop de la tuyère on risque d'avoir une faible signal de fluorescence, car la densité du jet donc du complexe décroit en fonction de la distance. Les expériences ont été réalisées à une distance optimum de 5 mm.

dont l'intervalle entre deux ordres est de 3,39 cm^{-1}. Le Fabry-Perot est éclairé par la lumière de réflexion provenant du filtre UG5. On détecte l'anneau central avec unephotodiode, le signal est intégré par un boxcar et enregistré sur une table traçante (en même temps que le spectre).

b) jet supersonique

Le jet supersonique utilisé est celui conçu par B. Soep et C. Jouvet (6). Son schéma est présenté sur la figure I-10.

Le pompage est assuré par une pompe "roots" de grand débit 1000 m^3/h, suivie de deux pompes primaires assurant un débit de 90 m^3/h.

Avec cet ensemble et pour un diamètre de tuyère D = 100 µm , la pression résiduelle dans l'enceinte P_1 varie entre 50 et 300 millitorr pour des pressions d'injection P_o comprises entre 1,5 bar et 40 bars.

Le disque de Mach est situé dans notre cas à une distance de la tuyère x_M = 1.1 cm.

La distance entre la zone d'excitation et la sortie de la tuyère est ajustée grâce à un réglage fin qui permet de déplacer le jet par rapport au faisceau laser.

pression de vapeur de l'indole varie d'un ordre de grandeur pour une variation d'environ 20°C.
Le même dispositif a été utilisé pour le NMI (liquide) qui est imbibé dans les parois de l'enceinte (pression partielle du NMI est de 220 millitor à la température ambiante).

- Les molécules complexantes du système à étudier sont l'éthanol, la dioxane et l'eau.

Pour réaliser le mélange He + indole(NMI) + molécule complexante, nous nous sommes servi du dispositif dont le schéma global est donné sur la figure I-11A.Le dispositif permet de détourner une partie du flux d'hélium par une voie secondaire ; on prépare ainsi séparément le mélange He + Indole (NMI) et He + molécule complexante : on mélange l'hélium avec l'indole (ou NMI) de la façon décrite ci-dessus. Le flux d'hélium détourné passe par un réservoir qui contient l'éthanol (ou la dioxane). Le mélange ainsi formé va rejoindre le mélange He + Indole (figure I-11C) à la sortie de l'enceinte poreuse, juste avant la sortie de la tuyère.
La quantité de dioxane ou d'éthanol entraînée dans le mélange avec l'hélium ne dépend que des pressions partielles de vapeur à la température du liquide en équilibre. En maintenant la température à - 40°C, on piège

* *Les composants du jet*

- le gaz porteur : on a utilisé comme gaz porteur l'hélium qui ne présente pas de problèmes de condensation car He_2 n'existe pas. Ceci permet de travailler à des pression d'injection P_o très grandes, donc des températures très basses.

- le système moléculaire à étudier est l'indole et le N-méthyl -indole.

A température ambiante l'indole est un solide cristallin. Le mélange Indole + Hélium se fait à l'aide du dispositif représenté sur la figure I-11B,Avant la sortie de la tuyère l'indole est placé dans une enceinte poreuse qui est portée à une température réglable mesurée à l'aide d'un thermocouple.

L'hélium injecté à une pression P_o, traverse les parois de l'enceinte entraînant ainsi les molécules d'indole. La quantité d'indole entraînée ne dépend que de sa pression de vapeur à la température de l'enceinte ($\sim$ 150 militorr à température ambiante). La concentration d'indole dans le mélange peut être augmentée en chauffant l'enceinte à l'aide d'un ruban chauffant thermox.

Nous avons fait varier la température entre 25° et 50°, en prenant garde de ne pas dépasser la température de fusion de l'indole qui est 52 °C. On a constaté que la

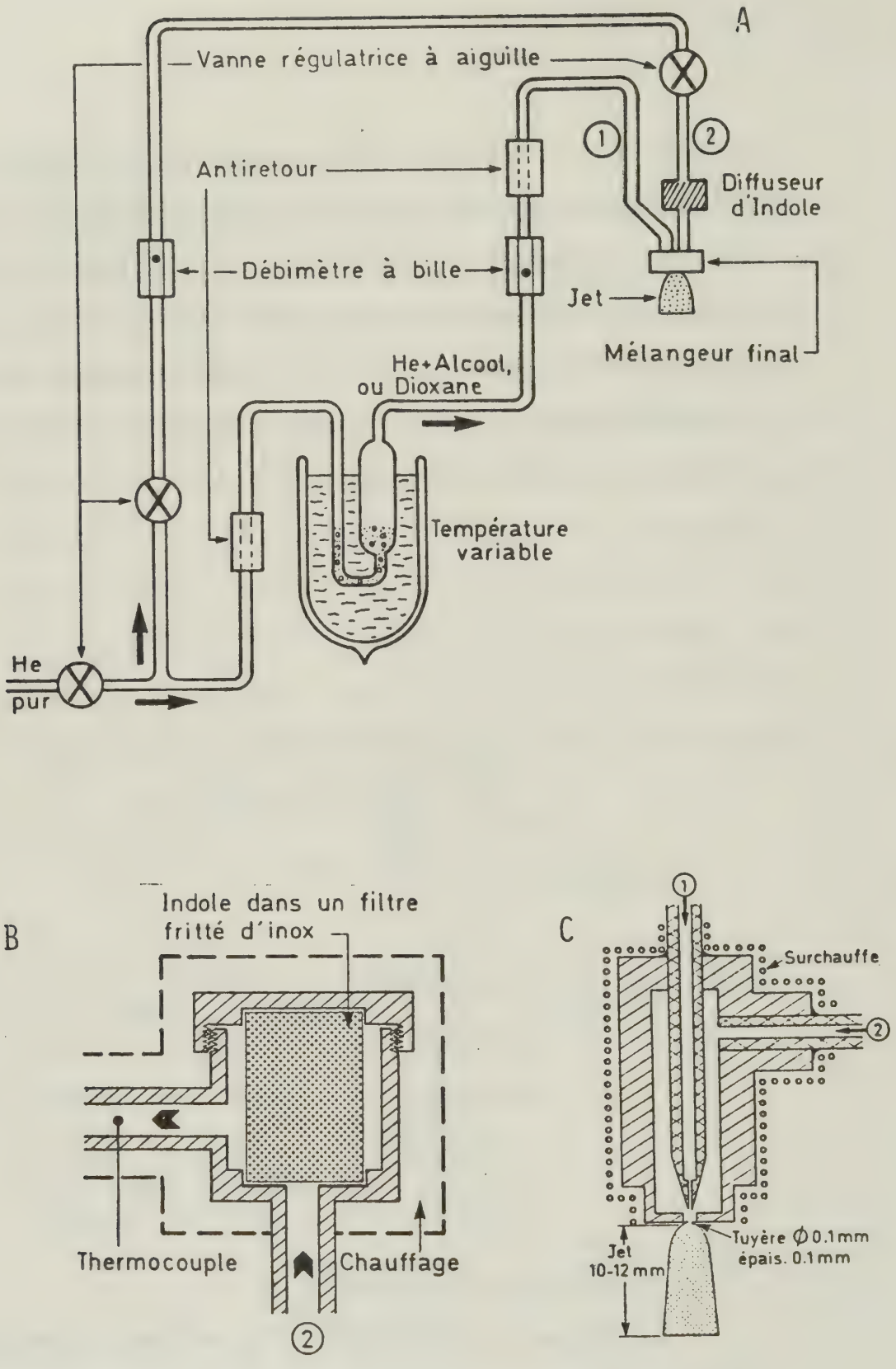


Figure I-11

Schéme introduction de l'indole et ses mélanges

l'eau présente comme impureté. La pression partielle de la dioxane et de l'éthanol à cette température est d'environ 0.5 torr.

La fraction moléculare de chaque composant dans le mélange final peut être modifiée en variant le débit dans chacune des voies. L'eau est introduite dans le systeme de la même façon que la dioxane et l'alcool

c) *système de détection optique*

Le schéma de principe de la détection est présenté sur la figure I-12.

Il est primordial de recueillir avec la plus grande efficacité la lumière totale émise dans la zone de fluorescence, tout en éliminant la lumière parasite.

La zone de fluorescence dans notre cas est l'intersection du faisceau laser avec le jet. En effet, étant donné la durée de vie de nos molécules de l'ordre de quelques nanosecondes, elles se déplacent spatialement d'à peine de quelques µm ; en revanche notre faisceau laser possède un diamètre de 0.5 mm environ. La lumière de fluorescence est recueillie par une lentille de grande ouverture (f = 1), qui donne une image agrandie par 3 fois, et ensuite diaphragmée. L'ensemble lentille-diaphragme (filtre spatial) permet définir la zone de fluorescence éliminant ainsi la

d'excitation.

Le signal délivré par le PM est envoyé, après amplification, dans un intégrateur à porte. L'intégration est déclenchée par le signal de référence du laser. Le signal sortant de l'intégrateur est numérisé par un codeur nalogique némérique puis enregistré sur un système multicanal zoomax. Les signaux sont accumulés pendant 200 coups laser, soit pendant 2 secondes. D'autre part et pour linéariser le spectre en longueur d'onde, nous l'avons enregistré sur une table traçante en même temps que la référence de fréquence donnée par le Fabry Pérot (voir source lumineuse).

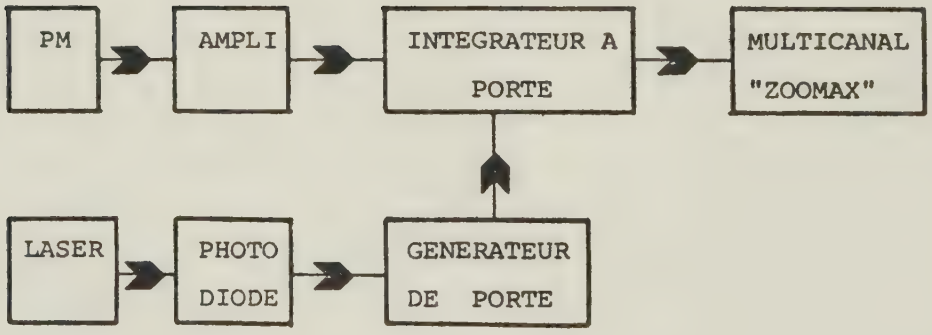


figure I.13

Montage électronique afférant

fluorescence des molécules chaudes. D'autre part le diaphragme empêche l'arrivée sur le PM d'une partie de la lumière parasite due à la diffusion sur la tuyère du faisceau laser. Deux filtres Schott placés devant le PM permettent d'éliminer le reste de la lumière parasite due au laser. On obtient un rapport signal sur bruit d'environ 10^3.

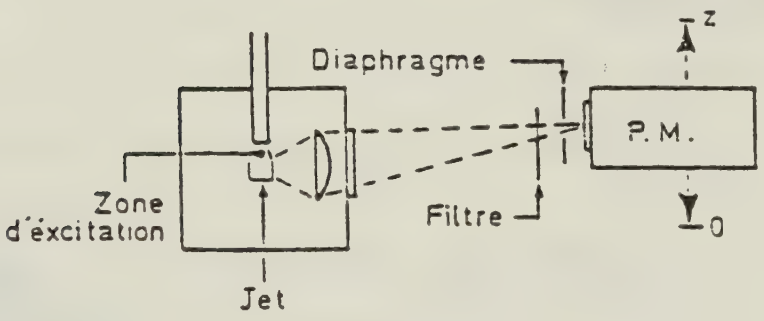


figure I-12 : Détection optique

d) Montage électronique

La figure (I-13) montre le schéma du montage électronique utilisé pour enregistrer les spectres

C H A P I T R E I I

REFERENCES

(1) O. Alamedinne - Thèse Bordeaux (1973)

(2) R. Campargue - Thèse Paris (1970)

(3) H. Ashkenas et F.S. Sherman,
Rarefied gaz Dynamics AJAA New York 11, 84 (1966)

(4) H. Abe, N. Mikami, M. Ito,
J. Phys. Chem. 86, 1768 (1982)

(5) M. Littman,
DPT. Lett. 3, 138 (1978)

(6) C. Jouvet - Thèse Paris (1980)

CHAPITRE II

FLUORESCENCE DES SOLUTIONS INDOLIQUES SOUS EXCITATION CONTINUE

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet des interactions spécifiques et non spécifiques solvant-soluté sur le déplacement de Stokes observé pour l'indole et ses dérivés en solution polaire. Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, nous commencerons notre étude par la molécule de NMI dans laquelle le groupement >N-H est méthylé, cette molécule nous servant de référence spectroscopique.

le NMI, on observe peu de changement, les spectres de l'indole et du 3MI se modifient notablement (3), et les résultats sont interprétés par la formation de complexes des molécules de chromophore soit entre elles soit avec l'eau présente comme impureté dans la solution.

I - Spectres de fluorescence du NMI

Le NMI en solution polaire et non polaire est excité avec un rayonnement de 280 nm.

a) solutions non polaires

Les paraffines utilisées sont le 3 méthylpentane (3MP) et l'octane-normal. Les spectres d'émission des solutions de NMI présentent à température ambiante, deux bandes bien distinctes à 300 et 311 nm (maximum principal). Le déplacement de Stokes observé est inférieur à 6 nm (figure II 1,a).

Quand on refroidit l'échantillon, le spectre devient plus structuré et l'intensité globale augmente. Aucun déplacement spectral n'est observé. Cette absence de déplacement indique que la variation de la température

Nous étudierons les modifications du spectre d'émission en fonction de la nature du solvant et de la température de l'échantillon. Nous passerons ensuite aux solutions d'indole et de 3MI étudiées dans les mêmes conditions expérimentales que celles de NMI.

Avant d'aborder les résultats obtenus en émission, nous présenterons brièvement les caractéristiques de l'absorption de ces molécules.

Les spectres d'absorption de l'indole et de ses dérivés en solution présentent deux bandes électroniques situées entre 230 et 300 nm et attribuées aux transitions $\pi\pi^*$ de l'état fondamental vers les états excités ^1L_b et ^1L_a de ces molécules.(1) Les travaux de Kadiri et coll(2) ont montré qu'à température ambiante, les modifications dues à la nature du solvant portent sur l'intensité relative des deux bandes électroniques plutôt que sur le déplacement en énergie de la première bande d'absorption. En solution polaire, le refroidissement de la solution ne modifie que très peu la bande correspondant à la première transition électronique vers l'état ^1L_b de tous ces chromophores. Toutefois en solution non polaire, l'effet du refroidissement dépend de la nature du chromophore. Alors que pour

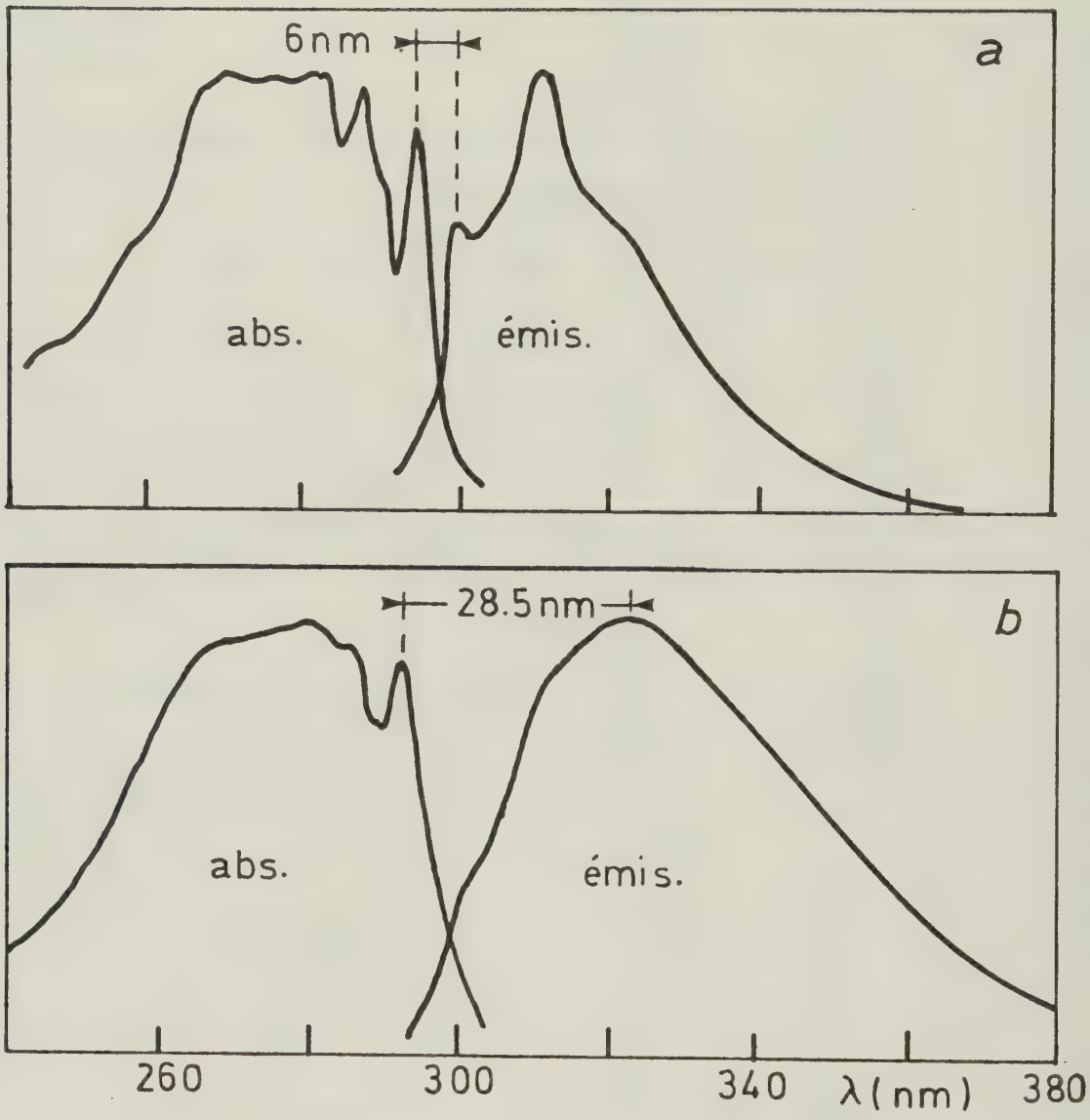


Figure II-1

a) Absorption et émission du NMI dans le 3MP
Concentration = 10^{-4} $M\ell^{-1}$, température ambiante

b) Absorption et émission du NMI dans le butanol
Concentration = 1.5×10^{-4} $M\ell^{-1}$, température ambiante

de l'échantillon ne modifie pas ou modifie de la même façon les interactions NMI-solvants à l'état fondamental et à l'état excité. Les interactions des solvants paraffiniques avec le NMI sont du type Van der Waals ou Van der Waals-London.

b) *Solutions polaires*

Les solvants utilisés sont tous des alcools. A température ambiante, le spectre d'émission du NMI en solution alcoolique présente un fort déplacement de Stokes (285-305nm). Ce spectre est beaucoup plus large que celui obtenu à partir des solutions paraffiniques du même chromophore, et présente un seul maximum, situé entre 323 nm et 325 nm ($\pm$ 1nm), selon l'alcool utilisé. (voir figure II.1 b,pour le butanol).

Lors du refroidissement des solutions polaires du NMI, divers effets sont observés. Comme dans le cas des solutions paraffiniques, le spectre s'affine, et l'intensité globale de l'émission augmente.

Toutefois le refroidissement des solutions alcooliques produit un déplacement du spectre d'émission vers les courtes longueurs d'onde, et une structure apparait.

A titre d'exemple, nous présenterons sur la figure II-2,b l'évolution avec la température du spectre d'émission du NMI dans le butanol, cette évolution étant la même pour toutes les solutions alcooliques étudiées. Sur la figure II.3, nous avons représenté le déplacement du maximum principal du spectre d'émission en fonction de la température pour chacun des alcools utilisés.

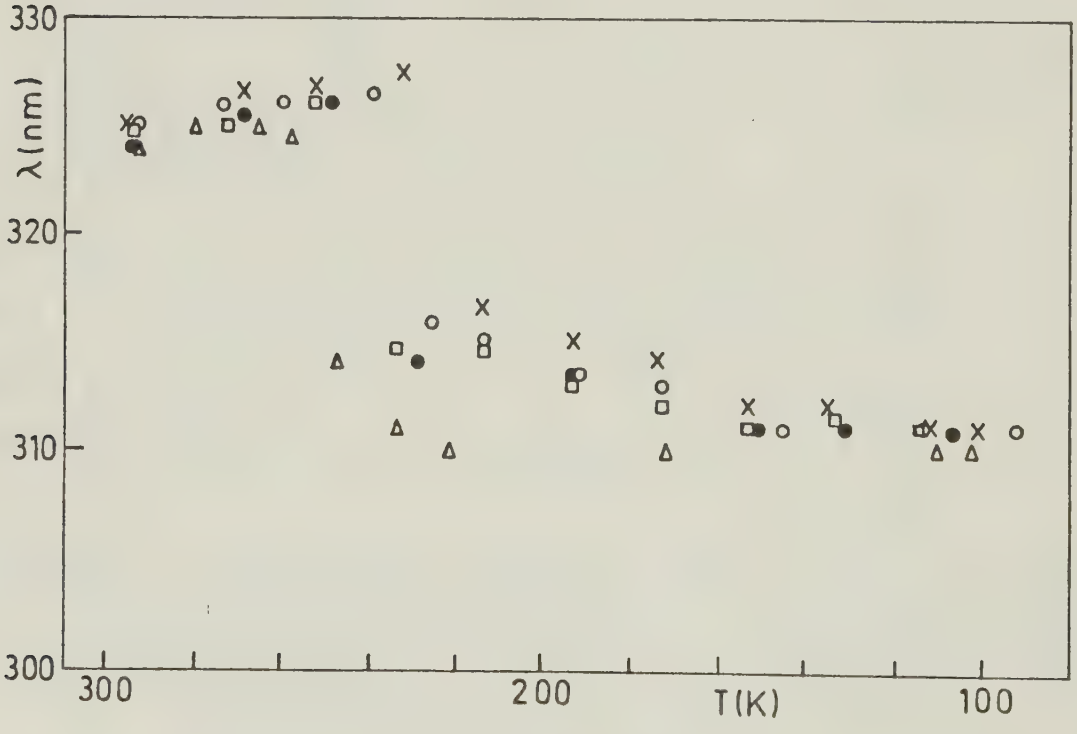


Figure II-3

Déplacement maximum principal de l'émission du NMI en fonction de la température pour différents solvants.

◘ Butanol, concentration = 1.5 x 10^{-4} $M\ell^{-1}$.●Propanol(2), C = 1.2 x 10^{-4} $M\ell^{-1}$; x. Pentanol (1), e = 1.5 x 10^{-4} $M\ell^{-1}$; ○Propanol (1) 1.2 x 10^{-4} $M\ell^{-1}$, ▲ Pentanol (3) C = 1.9x10^{-4} $M\ell^{-1}$.

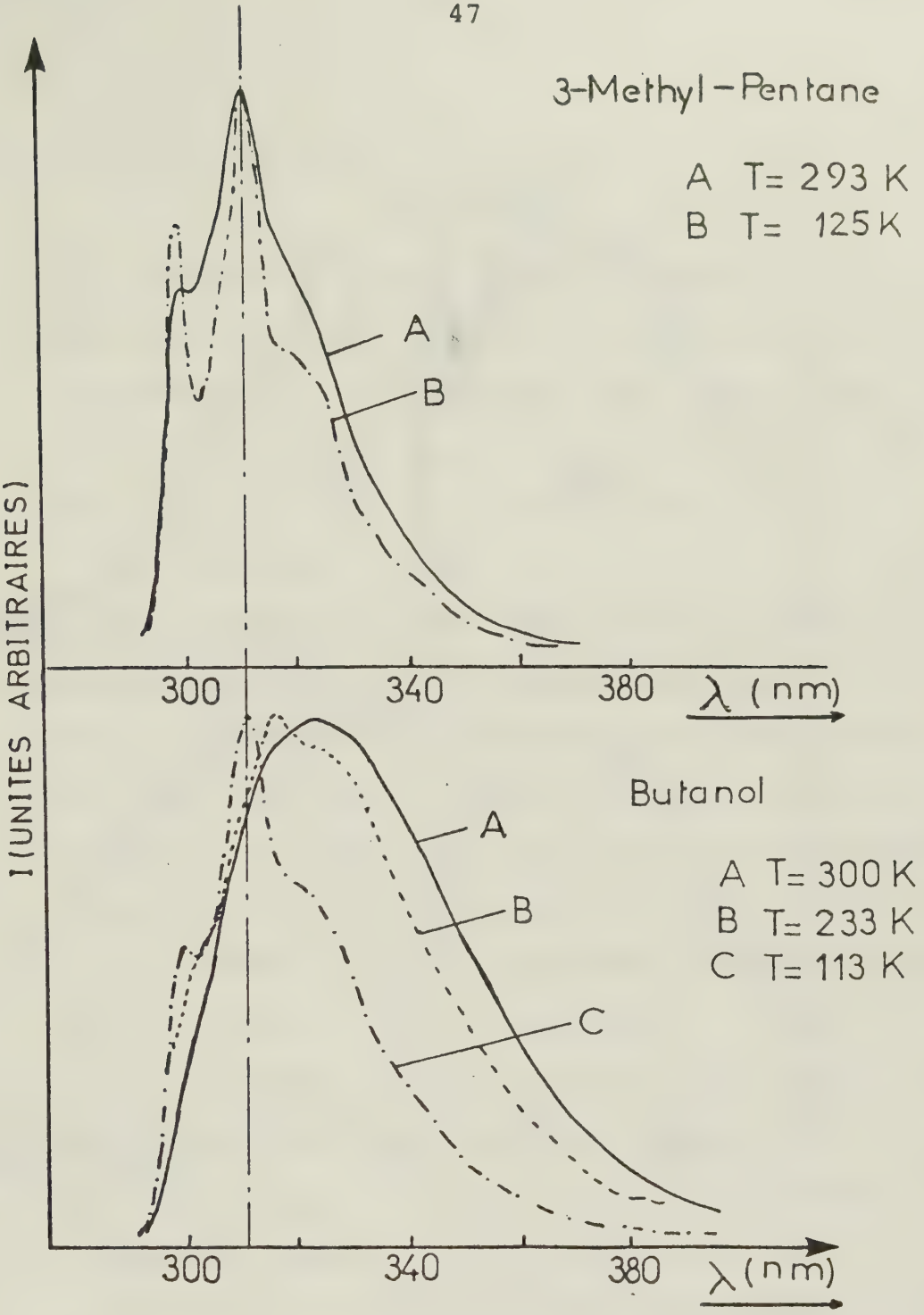


Figure II-2

Evolution de l'émission du NMI avec la température de la solution

Interprétation

Pour interpréter ce déplacement vers le bleu, nous avons tenu compte des faits suivants :

- les interactions soluté-solvant dominant dans le cas du NMI en solution polaire doivent être du type dipole-dipole, car le solvant et le soluté sont tous les deux polaires.
- Le moment permanent de la molécule de NMI est plus important à l'état excité qu'à l'état fondamental, et ces 2 moments dipolaires ne sont pas orientés dans la même direction, d'après Kawski(5):

μ_f	μ_e	α
2.16 Debyes	3.58 Debyes	52,96°

Tableau II-1

μ_f et μ_e sont les moments dipolaires du NMI à l'état fondamental et excité, α est l'angle que forment leurs directions.

La température influence la viscosité du solvant et par là les temps de réorientation des molécules polaires du solvant.

Notons que ce déplacement vers les courtes longueurs d'onde se poursuit jusqu'à une certaine température θ en-dessous de laquelle le spectre d'émission ne se déplace plus. Nous avons observé que θ dépend de l'alcool utilisé.

Ces observations sont en accord avec les résultats expérimentaux de Eisinger et Navon(4). Mais nous voulons souligner ici le fait que les maxima d'émission du NMI en solution polaire à basse température se situent aux mêmes longueurs d'onde que ceux que l'on observe, à température ambiante ou à basse température, dans les solutions paraffiniques (figure II.2 a et b). Ceci montre que la différence entre les énergies de stabilisation du NMI à l'état fondamental et à l'état excité est la même dans les solvants polaires à basse température et dans les solvants non polaires à toutes températures.

Nous allons maintenant interpréter le déplacement vers les courtes longueurs d'onde de l'émission en milieu polaire lors du refroidissement.

durée de vie τ_f de l'état excité du chromophore est de l'ordre de 10^{-9} s, la réorientation des molécules de solvatation vers une configuration d'équilibre s'effectue si rapidement que pratiquement toute l'émission part de cette configuration. (voir schéma, figure II.4). Si nous refroidissons la solution, la viscosité augmente et le temps de relaxation τ_r des molécules du solvant devient plus long (6). Le nombre des molécules de NMI émettant à partir de la configuration Franck-Condon augmente et nous observons le déplacement du spectre vers le bleu. En dessous de la température θ à laquelle $\tau_r > \tau_f$, nous pourrons considérer que toutes les molécules émettent à partir de l'état excité avec une configuration Franck-Condon et un nouvel abaissement de température ne provoquera plus de déplacement du spectre. Evidemment, cette température θ est différente pour chaque alcool. A partir du modèle de Onsager[7] et du travail de Bakhshiev[8], nous avons calculé le déplacement du maximum de l'émission du NMI dans les alcools lors du refroidissement, c'est à dire $\nu_\theta - \nu_{T\ ambiante} = \Delta\nu_{max}$.

L'absorption (ou l'émission) d'un photon se fait dans un temps si court que les molécules de solvant de la couche de solvatation du chromophore conservent la configuration spatiale correspondant à l'état initial de la transition. Cette configuration hors d'équilibre est dite de Franck-Condon. Pour atteindre une nouvelle configuration d'équilibre, les molécules de la couche de solvatation doivent se réorienter pour s'adapter à la nouvelle situation. Cette réadaptation demande un certain temps corrélé avec le temps de relaxation orientationnelle des molécules du solvant. Ce dernier est fonction de la température.

A partir de ces considérations, nous pouvons interpréter le déplacement du spectre vers le bleu pendant le refroidissement de la solution de la façon suivante : en milieu fluide, solution alcoolique à température ambiante, immédiatement après l'absorption la molécule de NMI à l'état excité est entourée par une couche de solvatation dans une configuration Franck-Condon. A température ambiante, le temps de relaxation des molécules polaires des alcools est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-11}s (6). Etant donné que la

W_e et W_f sont les énergies d'interaction entre la molécule de soluté et les molécules de solvant pour la configuration d'équilibre à l'état excité et fondamental respectivement. W_e^{FC} et W_f^{FC} sont les énergies d'interaction pour la configuration Franck-Condon à l'état excité et fondamental. A l'aide de (7) et de (8), nous avons calculé cette énergie d'interaction, et $\Delta\nu_{max}$. Le calcul détaillé est présenté en appendice à la fin de ce chapitre. Dans le tableau II.2, nous présentons les résultats pour chacun des alcools utilisés comme solvants. Pour faire le calcul, nous avons employé la constante diélectrique D des solvants, les indices de réfraction N_o et les données de Kawski pour le moment dipolaire du NMI (tableau II.1).

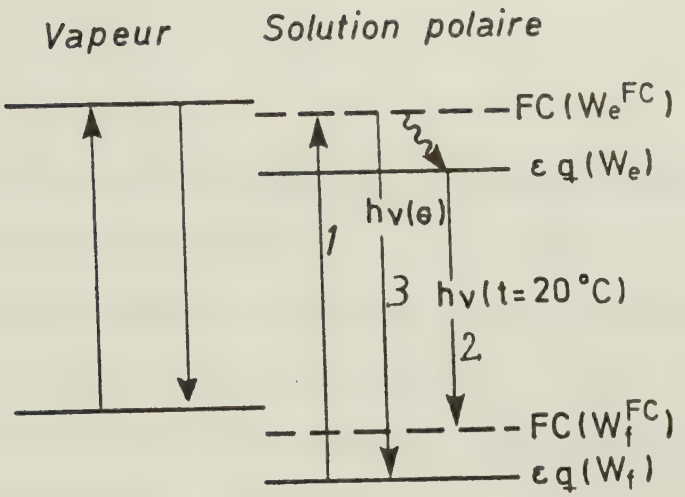


Figure II-4

1) absorption
2) émission température ambiante
3) émission basse température* (θ)

* la résonance sur le schéma du processus 1 et 3 est due au fait que nous n'avons pas pris en compte le déplacement de niveaux dû aux forces d'interaction autres que celle du type dipolaire.

Nous supposons que les interactions soluté-solvant sont du type dipole-dipole. En tenant compte du schéma II.4, nous pouvons écrire :

$$\Delta\nu_{max} = -\frac{1}{hC}\left[(W_e - W_f^{FC}) - (W_e^{FC} - W_f)\right] \qquad \text{II.1}$$

d'alcool est fortement étayée par l'application de ce modèle. La coïncidence entre les spectres des solutions alcooliques et paraffiniques obtenus à basse température s'explique à l'aide des données sur le moment dipolaire permanent à l'état excité et à l'état fondamental et l'angle que forment ces deux moments (5). Ainsi l'énergie de la stabilisation de l'état fondamental dans la configuration d'équilibre est sensiblement la même que l'énergie de stabilisation de l'état excité dans la configuration Franck-Condon.

Conclusion : A partir des travaux réalisés sur les solutions polaires et non polaires du NMI, nous pouvons conclure que le fort déplacement de Stokes observé dans les solutions polaires est exclusivement dû à des interactions dipole-dipole et qu'il n'y a pas de formation de complexe entre la molécule de chromophore et les molécules du solvant.

SOLVANT	N_o	D	$\Delta\nu$cal.	$\Delta\nu$exp.
BUTANOL	1.3993	17.1	1269	1338 cm^{-1}
PROPANOL (2)	1.375	19.9	1192	1290 cm^{-1}
PENTANOL (1)	1.4079	13.9	1208	1385 cm^{-1}
PENTANOL (3)	1.4091	13.02	1200	1342 cm^{-1}
PROPANOL (1)	1.3837	20.33	1320	1385 cm^{-1}

Tableau II-2

Notons que malgré le caractère approché du modèle employé, les valeurs calculées pour $\Delta\nu_{max}$ sont très voisines du $\Delta\nu$ obtenu expérimentalement. Ainsi l'hypothèse, implicite dans ce calcul de l'absence d'interaction spécifique entre le NMI et les molécules

Le refroidissement de ces solutions conduit à des effets qui sont différents de ceux observés pour le NMI dans les mêmes solvants. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

b) solutions polaires

A température ambiante, les spectres de fluorescence de l'indole et du 3MI présentent un seul maximum situé, selon les solvants utilisés, entre 323 et 325 nm pour l'indole et entre 345 et 346,5 nm pour le 3MI. La figure II.6 montre les spectres d'absorption et d'émission de l'indole (partie a) et du 3MI (partie b), les déplacements de Stokes étant respectivement de 35 et de 55,5 nm.

Le refroidissement de ces solutions conduit, pour ces deux molécules, à un déplacement global des spectres vers les courtes longueurs d'onde (figures II.7 et 8, courbes b). Ces effets sont en tous points semblables à ceux observés pour le NMI. Les déplacements du maximum principal de l'émission de ces deux chromophores en fonction de la température est représenté sur les figures II.9, a et b. Notons que, comme dans le cas du NMI, ce déplacement ne se poursuit plus en-dessous d'une certaine température θ qui dépend de la nature du solvant.

II - Spectres de fluorescence de l'indole et du 3MI

Les expériences avec le NMI ont montré que le refroidissement des solutions permet de déterminer la relation entre les interactions non spécifiques de type dipolaire et le déplacement de Stokes observé à température ambiante en milieu polaire. Nous avons alors suivi la même procédure expérimentale pour étudier ce déplacement de Stokes dans le cas des solutions polaires d'indole et de 3MI.

En solution polaire, l'indole et le 3MI sont excités avec un rayonnement de 280 nm. En solution non polaire, ces chromophores sont excités avec un rayonnement de 270 nm pour l'indole et de 280 nm pour le 3MI.

a) solutions non polaires

A température ambiante, les spectres de fluorescence de l'indole et du 3MI présentent deux bandes situées à 289 et 299 nm (maximum principal) pour l'indole et à 294 et 306 nm pour le 3MI. La figure II.5 montre les spectres d'absorption et d'émission de l'indole (partie b) et du 3MI (partie a) dans le 3MP, les déplacements du Stokes étant respectivement de 2,3 et de 4 nm.

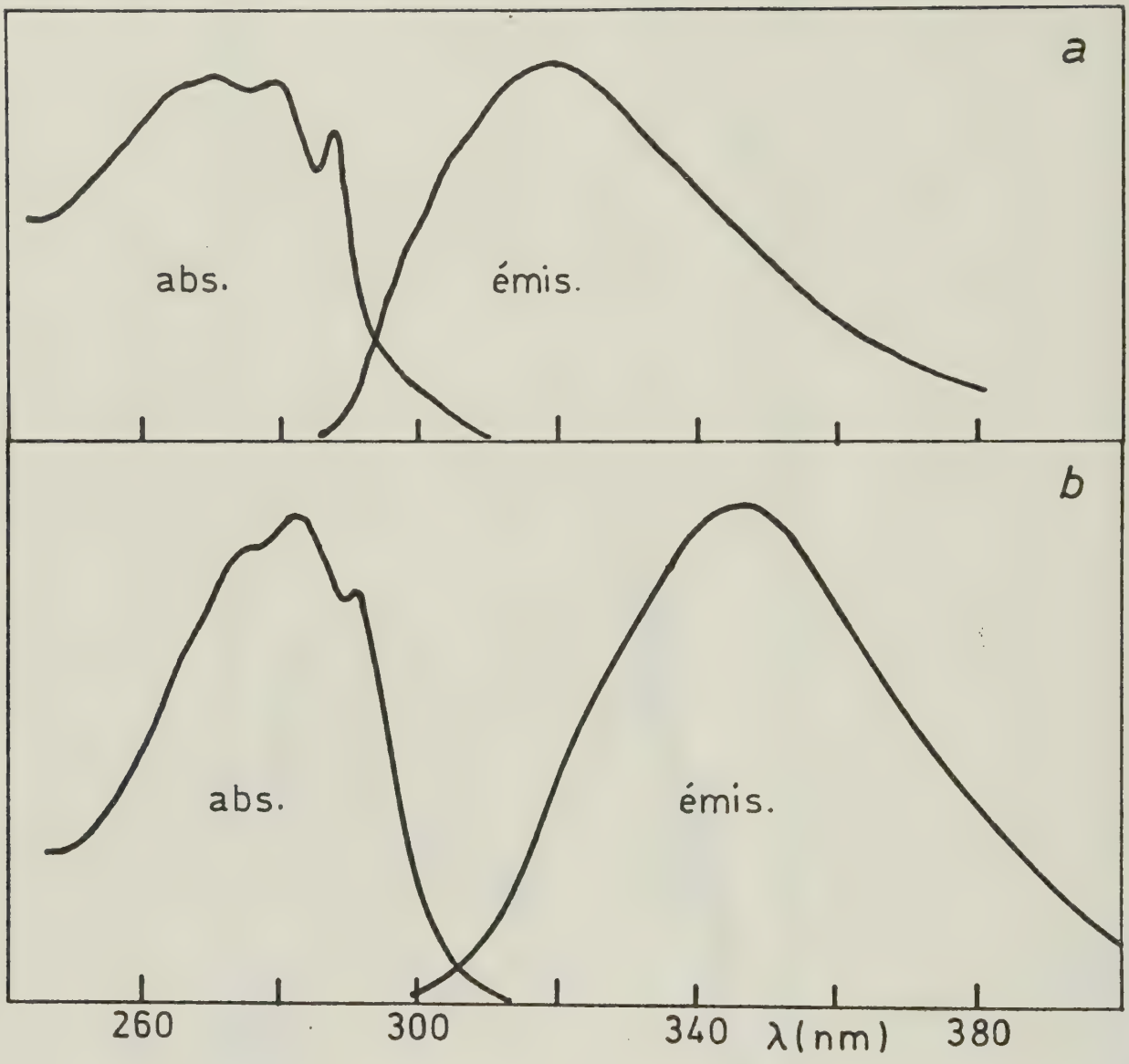


Figure II-6

Absorption et émission de l'Indole (a) et du 3MI (b) dans le butanol

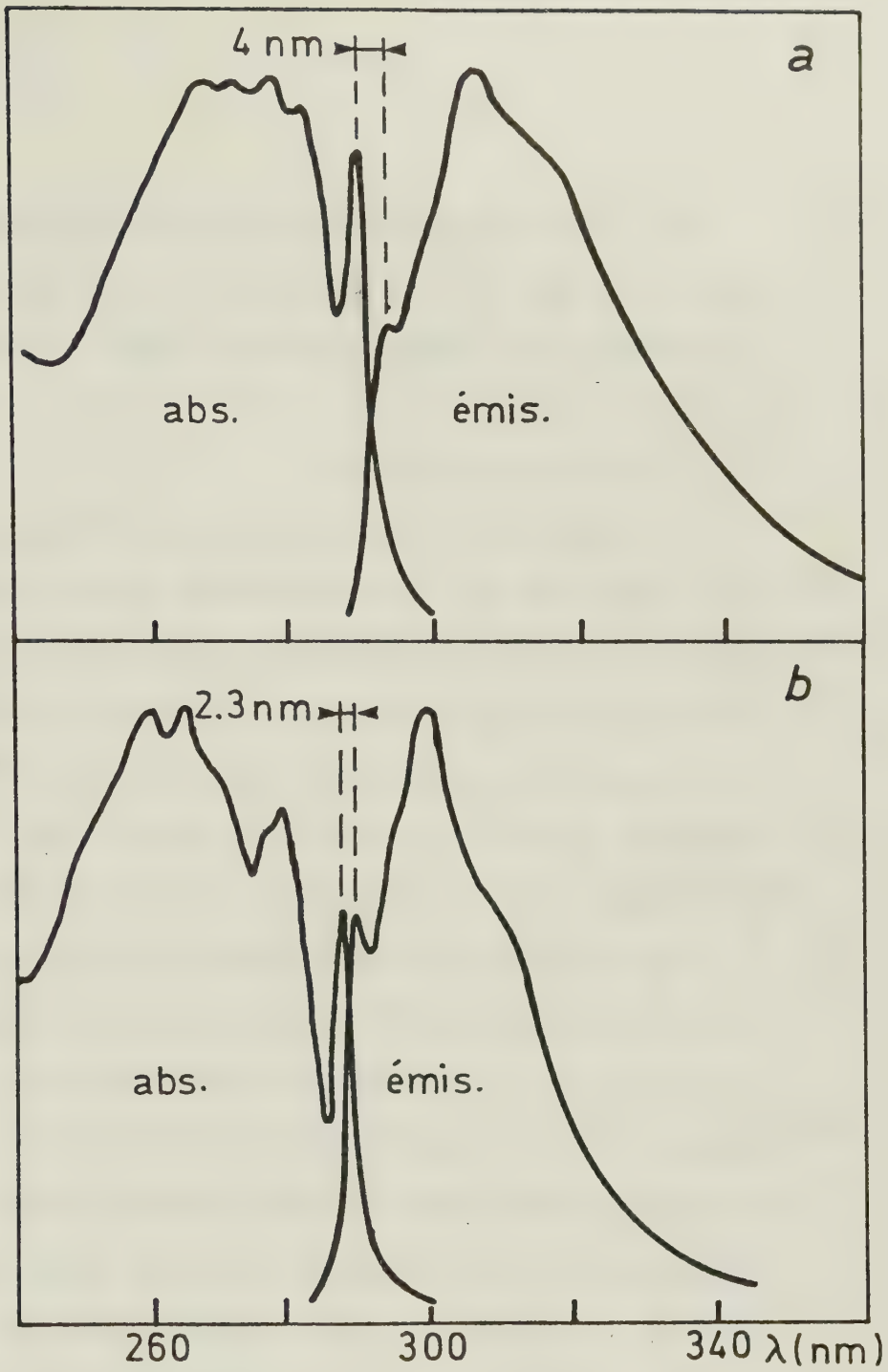


Figure II-5

Absorption et émission de l'Indole (b) et du 3MI (a) dans le 3-Méthyl-Pentane

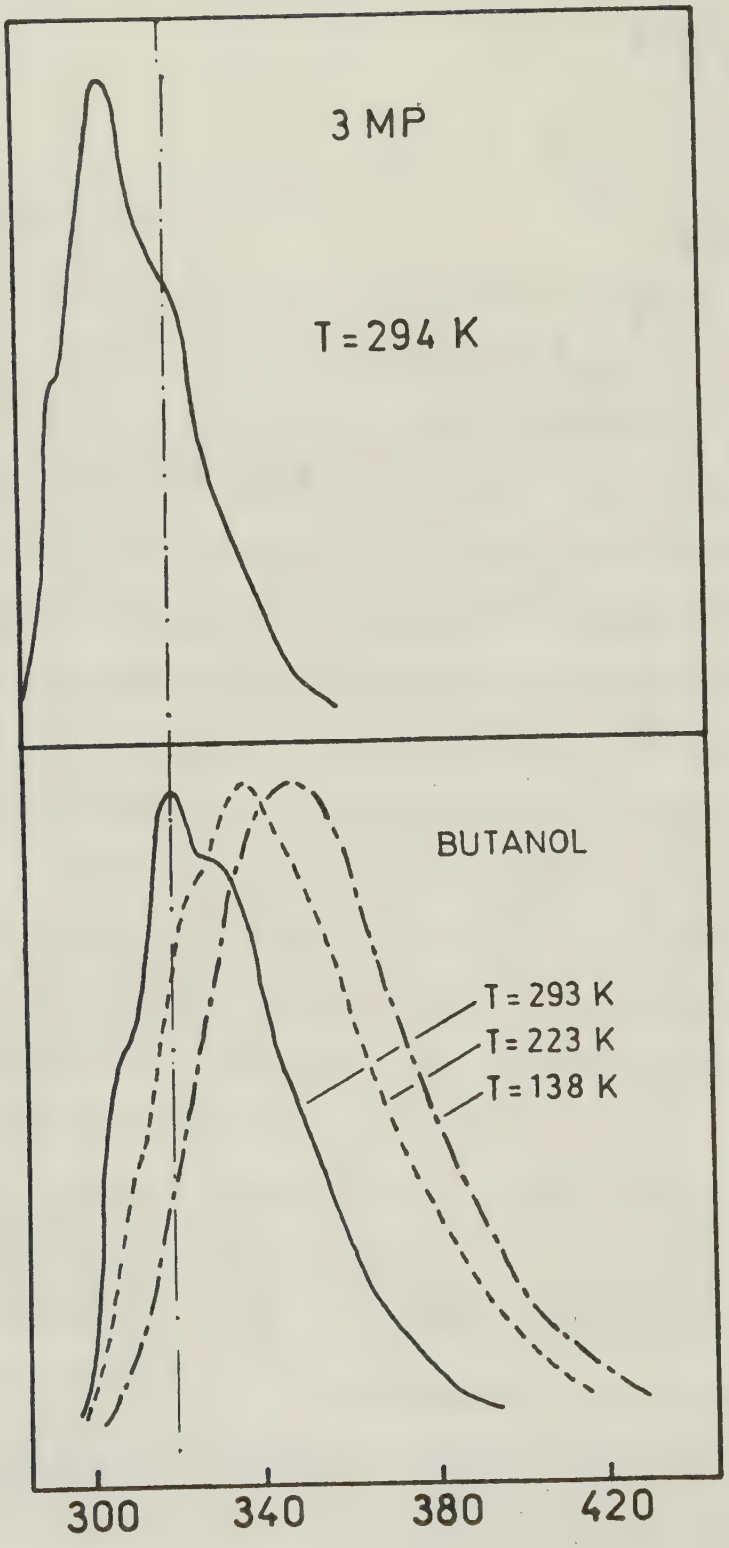


figure II-8

a) Spectre émission du 3MI dans le 3MP

b) Evolution de l'émission du 3MI dans le butanol, avec la température de la solution

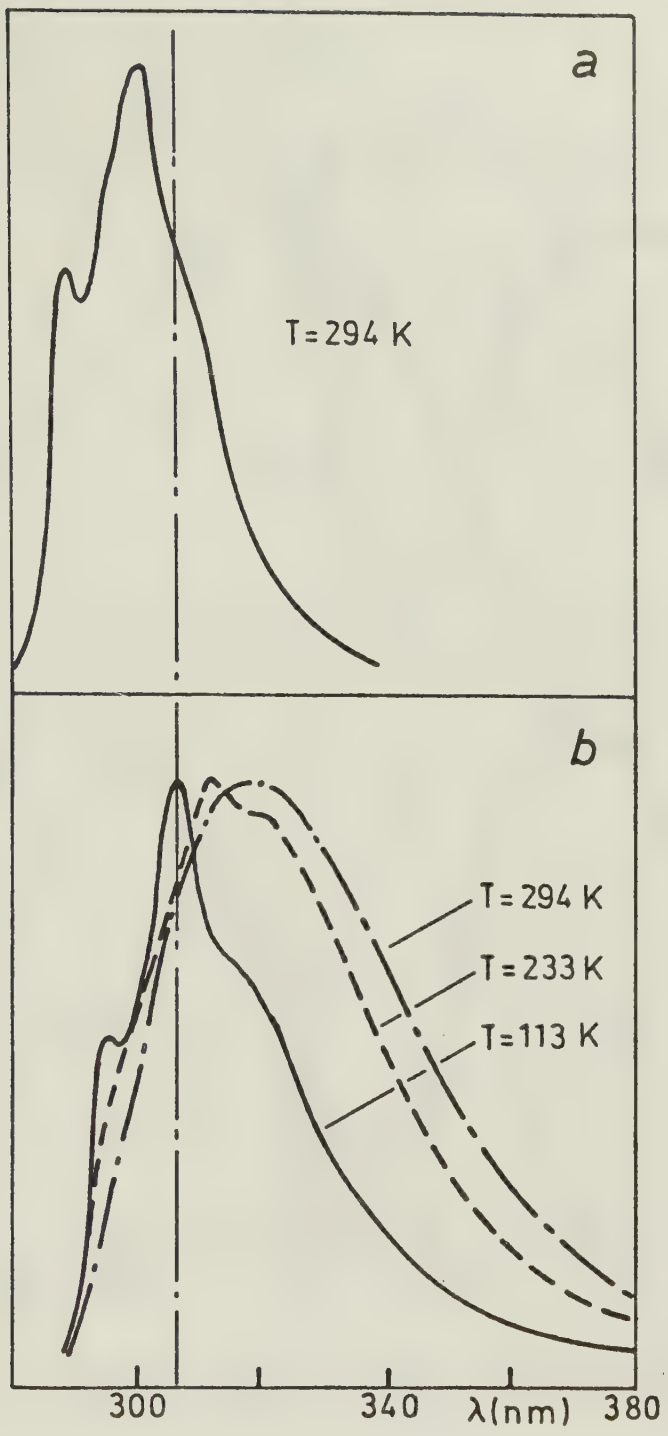


Figure II-7

a) Spectre émission de l'Indole dans le 3MI

b) Evolution de l'émission de l'Indole dans le butanol avec la température de la solution

Interprétation

Comme dans le cas du NMI, l'indole et le 3MI présentent des moments dipolaires plus importants à l'état excité qu'à l'état fondamental (5). En conséquence, les déplacements vers les courtes longueurs d'onde des émissions de l'indole et du 3MI seront interprétés selon le même schéma que celui utilisé pour le NMI. En particulier la fluorescence observée à basse température provient de molécules à l'état excité ayant une configuration de Franck-Condon.

Toutefois, à la différence du cas du NMI, les spectres d'émission de l'indole et du 3MI en solution polaire à basse température et non polaire à température ambiante ne coïncident pas. En effet sur la figure II.7 (a et b) les maxima de fluorescence de l'indole dans le butanol à 113K et dans le 3MP à 294K sont déplacés l'un par rapport à l'autre de 4 nm. Dans le cas du 3MI, la figure II.8 (a et b) montre que ce déplacement qui est ici de 13 nm est plus important. L'existence de ces déplacements montre que les déplacements de Stokes observés ne peuvent être uniquement attribués aux interactions non spécifiques solvant-soluté et font intervenir des inter-

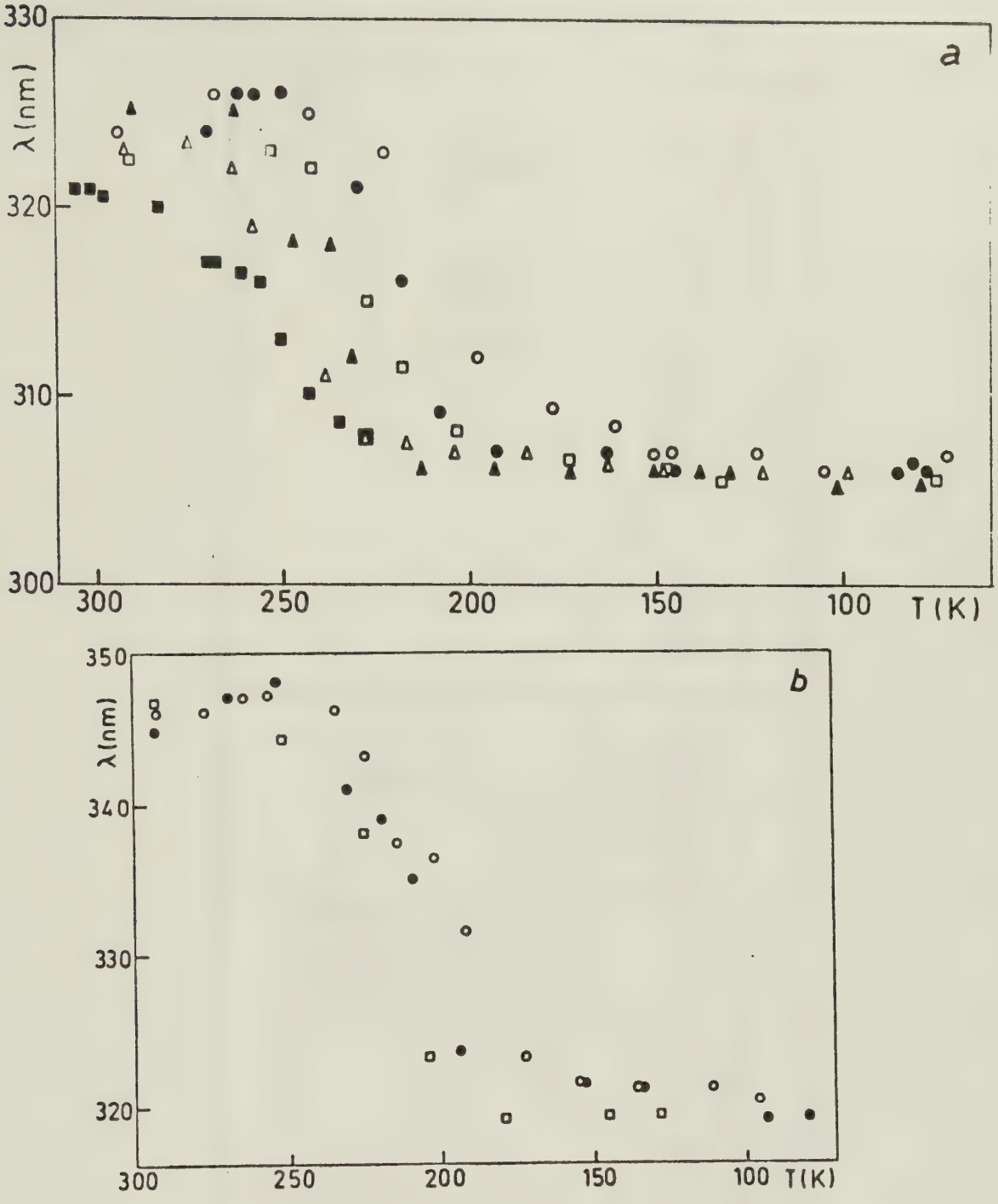


Figure II-9

Déplacement du maximum principal de l'émission de l'Indole (a) et 3MI (b) en fonction de la température pour différents solvants :

□ Butanol, ● Propanol (2), ■ Cyclohexanol, ▲ Pentanol (3), O Propanol (1), Δ Heptanol. Les concentrations sont toutes de 10^{-4} Mℓ^{-1}

il n'en est pas de même pour l'indole et le 3MI en milieu non polaire. Dans ce dernier cas en effet, les spectres de fluorescence se déplacent vers le rouge par abaissement de la température. Nous avons constaté que la méthode de refroidissement conditionne la reproductibilité des spectres obtenus. Nous avons choisi donc de procéder de la façon suivante : les solutions sont d'abord refroidies à la vitesse de 8-10° par minute jusqu'à une température de 15-20° supérieure au point de solidification, puis les solutions sont trempées jusqu'à 77K. Les spectres de fluorescence (figure II.10) de l'indole (courbe a) et du 3MI (courbe b) dans le 3MP à 77K ainsi obtenus sont très semblables aux spectres des mêmes composés en solution alcoolique à 77K (courbes C et d). Ceci implique que les espèces émettrices en milieu polaire et non polaire à basse température sont très semblables. Les spectres d'absorption de l'indole dans le 3MP à 77K (3) indiquent l'existence de complexes soit par autoassociation (3,9,10,11), soit avec les impuretés polaires du solvant (2 En conséquence, les résultats obtenus en fluorescence ne peuvent être attribués à la même espèce émettrice en milieu non polaire à température ambiante mais plutôt à l'indole ou au 3MI complexé soit par autoassociation

actions spécifiques différentes pour l'indole et le 3MI.

Les travaux effectués en absorption (2,3) nous ont montré que l'indole et ses dérivés non méthylés sur le groupement >NH forment, à toute température, des complexes à l'état fondamental avec les alcools et les éthers. Il nous a donc semblé raisonable d'attribuer le déplacement des maxima de fluorescence de l'indole et du 3MI dans le butanol à 113-138K par rapport à celui dans le 3MP à 294K à l'existence des complexes des molécules indoliques avec le butanol. Nous verrons maintenant que le refroidissement des solutions non polaires d'indole et de 3MI nous apporte un argument supplémentaire en faveur de cette attribution.

c) *effet de la température sur les solutions non polaires.*

La concentration de l'indole et du 3MI dans le 3MP est toujours inférieure à 5.10^{-4} M/l de manière à éviter la formation d'agrégats de soluté lors du refroidissement des solutions.

Alors que pour le NMI en solution non polaire, l'allure des spectres ne dépend pas de la température,

soit avec les impuretés polaires du 3MP telles que l'eau. Rappelons que dans les solutions non polaires de NMI, l'espèce émettrice est la même quelle que soit la température. En solution alcoolique, l'indole et le 3MI sont complexés à toute température.

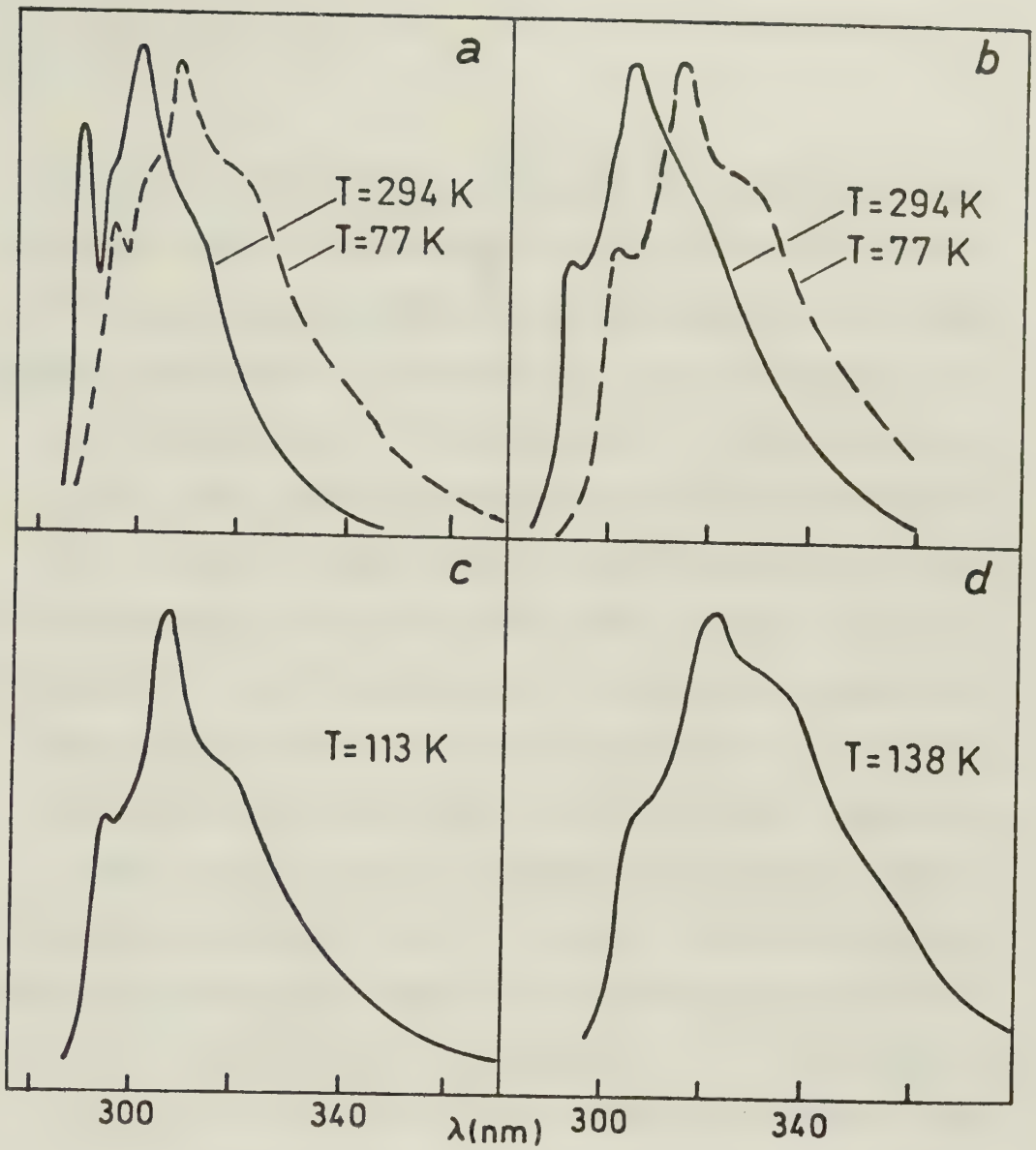


Figure II-10

a) Indole dans le 3MP ; c) Indole dans le butanol
b) 3MI dans le 3MP ; d) 3MI dans le butanol

impuretés polaires telles que l'eau contenue dans le solvant.

Les études en phase condensée nous ont donné des indications précieuses sur le type des interactions entre le soluté et le solvant. Nous verrons par la suite que les études résolues dans le temps confirment le processus réorientationel des molécules polaires de solvant autour du chromophore à l'état excité. Nous confirmerons aussi la complexation de l'indole à l'état fondamental avec des molécules des alcools (jet supersonique).

Conclusions

Les résultats obtenus dans ce chapitre peuvent être résumés comme suit :

1. Les émissions du NMI dans tous les solvants et à toutes températures se produisent à partir du NMI non complexé.

2. Le déplacement de Stokes observé dans les solutions polaires de NMI à température ambiante est dû à des interactions non spécifiques, et trouve son origine dans la différence entre les moments dipolaires à l'état excité et à l'état fondamental.

3. L'indole et le 3MI en solution alcoolique sont toujours complexés avec les molécules du solvant. Le déplacement de Stokes à température ambiante s'explique comme dans le cas du NMI, c'est à dire par l'interaction non spécifique entre la molécule complexe et le solvant.

4. Dans les solutions non polaires d'indole et de 3MI le refroidissement conduit à la formation de complexes soit par autoassociation, soit par complexation avec des

On peut considérer F_i comme la somme des champs $F_i(or)$ et F_i (ind). Le champ $F_i(or)$ donné par les molécules de solvant après la réorientation et $F_i(ind)$ est engendré par le dipole induit sur le solvant par le soluté.

Nous avons choisi comme expression pour F_i celle du champ de réaction d'Onsager R_i* (7) :

$$R_i = \frac{\mu_i + \alpha_i F_i}{a^3} \quad \frac{2(D-1)}{(2D+1)} \qquad \text{II.3}$$

où μ_i est le moment dipolaire de la molécule à l'état considéré, α_i est la polarisabilité électronique statique de la molécule de soluté, D est la constante diélectrique statique du solvant et a le rayon de la cavité d'Onsager. Notons que dans le modèle d'Onsager le moment dipolaire du soluté n'est plus celui de la molécule μ_i, car la molécule de soluté est polarisée à son tour par le champ de réaction. Le moment dipolaire μ_i' en

---

* Dans le modèle d'interaction d'Onsager, la molécule de soluté est considérée comme un dipole ponctuel placé au centre d'une cavité sphérique de rayon a et, entourée par un diélectrique homogène (solvant). Il existe un champ R_i agissant sur la molécule de soluté. Ce champ est appelé champ de réaction car il est produit par la polarisation et l'orientation induites dans le milieu (solvant) par le moment dipolaire du soluté.

APPENDICE : Calcul du déplacement du spectre d'émission du NMI en solution alcoolique :

Comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons calculé le déplacement $\Delta\nu_{max}$, en supposant que les seules interactions entre le soluté et les molécules du solvant sont de type dipolaire (dipole-dipole, dipole-dipole induit).

L'énergie d'interaction entre le soluté à l'état électronique i et les molécules de solvant de son entourage s'écrit en première approximation :

$$W_i = - F_i \mu_i \cos \alpha \qquad \text{II.2}$$

F_i étant le champ effectif qui agit sur la molécule de soluté à l'état i, créé par les molécules de solvant de son entourage ; μ_i est le moment dipolaire du soluté, somme du moment dipolaire permanent et du moment induit par l'onde lumineuse (moment dynamique). Nous n'allons pas tenir compte du moment dynamique car nous nous intéressons aux différences d'énergie de stabilisation et non pas aux valeurs absolues de celles-ci.

Remarquons :

1. le champ $R_i(or)$ agissant pour la configuration Franck-Condon (F.C) de l'état excité, $R_e^{FC}(or)$, est celui correspondant à la configuration d'équilibre (E_f) de l'état fondamental $R_f(or)$. En effet ce champ dépend de la configuration spatiale des molécules de solvant qui entourent le soluté polaire :
Pour la même raison, et pour l'émission du soluté à partir de la configuration d'équilibre nous aurons

$$R_e\ (or) = \quad R_f^{FC}\ (or)$$

2. la constante diélectrique statique D qui apparait dans les expressions II.5, ne peut être utilisée que pour des systèmes immobiles, c'est à dire lorsque la durée de vie du soluté dans l'état électronique correspondant est plus longue que le temps de réorientation du solvant (τ_{or}). Ceci est toujours valable pour l'état fondamental et approximativement pour l'état excité du NMI à la température ambiante. Pour

solution est donné par

$$\mu_i' = \mu_i + \alpha_i R_i \qquad \text{II.4}$$

à partir de l'expression (I.2) et en prenant la polarisabilité de l'état excité α_e égale à celle de l'état fondamental α_f , $\alpha_e = \alpha_f$ et ceci égal à $\frac{1}{3} a^3$, Bakhshiev (8) donne les expressions suivantes pour $R_i(or)$ et $R_i(ind)$

$$R_i(or) = \frac{2\mu_i}{a^3} \left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{N_o^2-1}{N_o^2+2} \right] \qquad \text{II.5}$$

$$R_{i(ind)} = \frac{2\mu_i}{a^3} \left(\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2} \right) \qquad \text{II.5'}$$

où N_o est l'indice de réfraction du milieu (solvant), lequel traduit la polarisation électronique du milieu.

μ_i' d'après Bakhshiev s'écrit

$$\mu_i' = \frac{2(D+1)}{D+2} \mu_i \qquad \text{II.6}$$

c'est à dire le travail de réorientation dans le champ R. μ_f^{FC}, μ_e^{FC} sont les moments dipolaires du soluté dans la configuration Franck Condon des états fondamentaux et excités. $\mu_{f\,(eff)}^{FC}$ et $\mu_{e(eff)}^{FC}$ sont ses projections sur la direction du champ F(or) correspondant.

Utilisant les expressions I.5 et I.5' pour R(or) et R(ind) on aura

$$(W_e^{FC}-W_f) = \frac{2\mu_f}{a^3}\left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right] (\mu'_f-\mu_{e(eff)}^{(FC)})+\frac{1}{a^3}\left(\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\left((\mu'_g)^2-(\mu_e^{(FC)})^2\right)$$

$$(W_e-W_f^{FC}) = \frac{2\mu_e}{a^3}\left[\frac{D-1}{D+2} - \frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right] (\mu_{f(eff)}^{FC}-\mu_e')+\frac{1}{a^3}\left(\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\left(\mu_e'^2-\mu_g^{(FC)2}\right)$$

Si l'on prend les expressions données par Bakhshiev (3) pour $\mu_{f(eff)}^{FC}$, μ_f^{FC}, $\mu_{e(eff)}^{FC}$ et μ_e^{FC} qui tiennent compte du changement de direction α du moment dipolaire de la molécule au passage de l'état excité à l'état fondamental (et vice versa) et si l'on introduit les expressions II.6 pour μ' on obtient finalement :

des températures intermédiaires $\tau_{or} \approx$ durée de vie de l'état on ne peut pas utiliser la constante statique D, il faut utiliser les valeurs de D mesurées pour des hautes fréquences. Néanmoins si la température est suffisamment basse pour avoir $\tau_{or} >> \tau_f$ durée de vie, c'est à dire l'émission se produit de la configuration F.C., alors nous pouvons utiliser D statique, puisque nous venons de voir que

$$R_e^{FC}(or) = R_f(or)$$

Nous pouvons écrire les termes de l'expression II.1 comme suit :

$$(W_e^{FC} - W_f) = -\int_{\mu'_f}^{\mu_e^{(FC)}} R_f(or)\,d\mu - \int_{\mu'_f}^{\mu_e^{(FC)}} R(ind)\,d\mu$$

$$(W_e - W_f^{FC}) = -\int_{\mu_f^{FC}}^{\mu'_e} R_e(or)\,d\mu - \int_{\mu_f^{FC}}^{\mu'_e} R(ind)\,d\mu$$

REFERENCES

(1) N. Mataga, Y. Torihashi, K. Ezumi
Theor. Chim. Acta 2, 158 (1964)

(2) A.M. Kadari
Thèse Bordeaux 1978

(3) C. Cazeau-Dubroca, F. Dupuy, M. Martineaud, A. Lopez Campillo
Chem. Phys. Letters 33, 126 (1973)

(4) J. Eisinger, G. Navon
J. Chem. Phys. 50, 2069 (1969)

(5) A. Kawski, J. Sepiol
Bull. Acad. Polonaise des Sciences 21, 289 (1973)

(6) J.G. Powles
in Molecular Relaxation Processes
Academic Press N.Y. 1966

(7) L. Onsager
J. Am. Chem. Soc. 58, 1485 (1936)

(8) N.G. Bakhshiev
Optics and Spectroscopy 10, 379 (1961)

(9) E.H. Strickland, J. Horowitz, C. Billups
Biochemistry 9, 4914 (1970)

(10) J.W. Longworth
Photochem. Photobiol. 7, 587 (1968)

(11) L.J. Andrews, L.S. Foster
Photochem. Photobiol. 19, 353 (1974)

(12) A. Kadiri, C. Cazeau-Duroca, M. Martinaud
Chem. Phys. Letters 65, 484 (1979)

$$(W_e^{FC}-W_f) = \frac{2\mu_f}{a^3}\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\left[(\mu_f-\mu_e\cos\alpha)\frac{2N_o^2+1}{N_o^2+2}-\mu_f\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{a^3}\left(\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\left\{\mu_f^2\left[\left(\frac{2D+1}{D+2}\right)^2-\left(\frac{2N_o^2+1}{N_o^2+2}\right)^2\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)^2\right]-\left(\frac{2N_o^2+1}{N_o^2+2}\right)^2\right.$$

$$\left.\left[\mu_c^2+2\,\mu_e\,\mu_g\,\cos\alpha\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\right]\right\}$$

$$(W_e-W_f^{FC}) = \frac{2\mu_e}{a^3}\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\left[(\mu_f\cos\alpha-\mu_e)\frac{2N_o^2+1}{N_o^2+2}+\mu_e\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\right]$$

$$+\frac{1}{a^3}\left(\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\left\{\left(\frac{2N_o^2+1}{N_o^2+2}\right)\left[\mu_f^2+2\mu_f\mu_e\cos\alpha\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)\right]-\mu_e^2\right.$$

$$\left.\left[\left(\frac{2D+1}{D+2}\right)^2-\left(\frac{2N_o^2+1}{N_o^2+2}\right)^2\left(\frac{D-1}{D+2}-\frac{N_o^2-1}{N_o^2+2}\right)^2\right]\right\}$$

La substitution de ces expressions dans la relation II-1 permet le calcul de $\Delta\nu_{max}$. Remarquons que la constante diélectrique D à utiliser dans le calcul de terme $(W_e^{FC}-W_f)$ est celle du solvant à la température θ . Sachant que D varie avec la densité, nous avons corrigé la valeur de D par un facteur qui tient compte de la contraction du volume lors du refroidissement. Nous avons constaté que pour les alcools utilisés la contraction du volume était de l'ordre de 20 % à 30 %.

C H A P I T R E I I I

CHAPITRE III

FLUORESCENCE DES SOLUTIONS INDOLIQUES SOUS EXCITATION PULSEE

Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents c'est l'effet de la température sur le temps de relaxation orientationnelle des molécules polaires du solvant qui nous a permis de donner une explication cohérente de l'ensemble des phénomènes observés lors du refroidissement des solutions polaires de l'indole et de ses dérivés. D'autre part, nous avons affirmé que la fluorescence des solutions, à basse température et à température ambiante, est émise à partir de la même espèce dont seule diffère la configuration spatiale de l'entou-

A température ambiante, lesspectres d'émission de l'indole obtenus avec des délais différents d'observation après l'impulsion ne présentent pas de modification. Ces spectres sont semblables à celui obtenu en intégrant la fluorescence dans le temps (fig. III.1,a). La même constation est faite quand la solution d'indole est portée à la température de solidification du solvant (fig. III, 1,d). Ainsi, à -118°C, les spectres obtenus n'évoluent pas avec le délai d'observation après l'impulsion et ils ont la même forme que ceux obtenus à basse température en intégrant dans le temps ou à basse température en excitation continue.

Pour les températures intermédiaires, et en dessous de - 30°C, le spectre obtenu immédiatement après l'impulsion ressemble fortement à celui obtenu à - 118°C. A mesure qu'on augmente les délais d'observation après l'impulsion, le spectre se modifie et se déplace vers le rouge. Le spectre obtenu est intermédiaire entre ceux obtenus à basse température et à température ambiante. Pour chaque température, le spectre obtenu avec le délai le plus long de 4 ns, est pratiquement le même que celui obtenu à cette température mais intégré dans le temps (fig. III, 1, b, c.).

rage : émission à partir de la configuration Franck Condon ou à partir de la configuration stabilisée.

Grâce à la spectroscopie en excitation pulsée, nous pouvons directement mettre en évidence le mécanisme orientationnel proposé et confirmer l'existence d'une espèce unique responsable des différentes émissions.

Ainsi, à l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre I, nous avons procédé comme suit :

- Pour chaque température de l'échantillon, nous avons suivi l'évolution du spectre de fluorescence de ces molécules en enregistrant le spectre d'émission à 0, 1, 2, 3 et 4 ns après l'impulsion. Nous avons enregistré pour chaque température le spectre de fluorescence intégré dans le temps.
- Pour chaque température de l'échantillon, nous avons aussi enregistré le déclin de la fluorescence observé à différentes longueurs d'onde.

I - Spectres de fluorescence résolus dans le temps de l'indole et du NMI

Nous avons utilisé comme solvants le propanol-(2) et le butanol pour l'indole et le butanol pour le NMI. Les concentrations ont été toujours de 10^{-4} M/ℓ

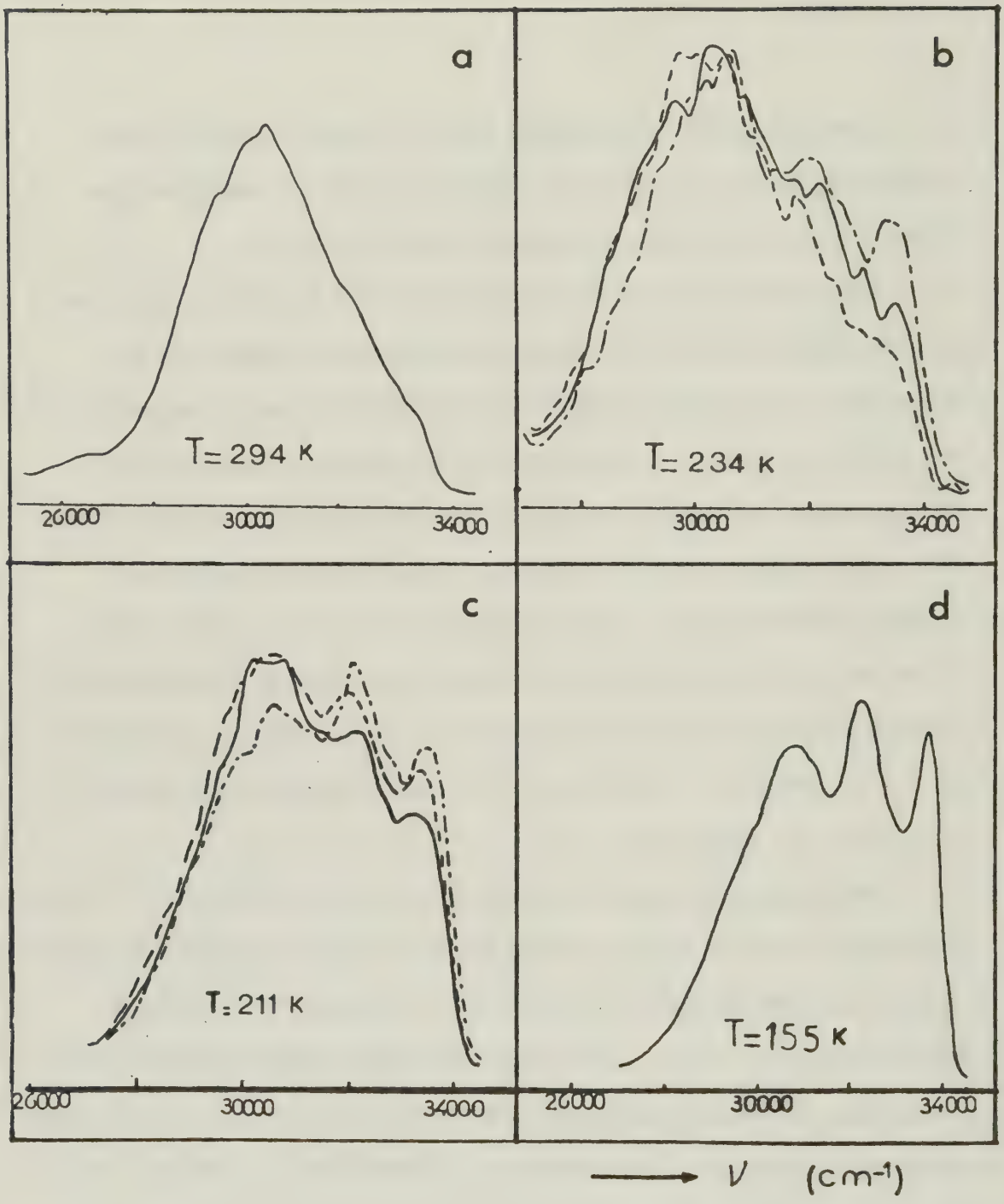


Figure III-2

Spectres de la fluorescence résolue dans le temps du N-Méthyl-Indole dans le butanol

.—. 1 ns après l'impulsion

—— 2 ns après l'impulsion

--- 3 ns après l'impulsion

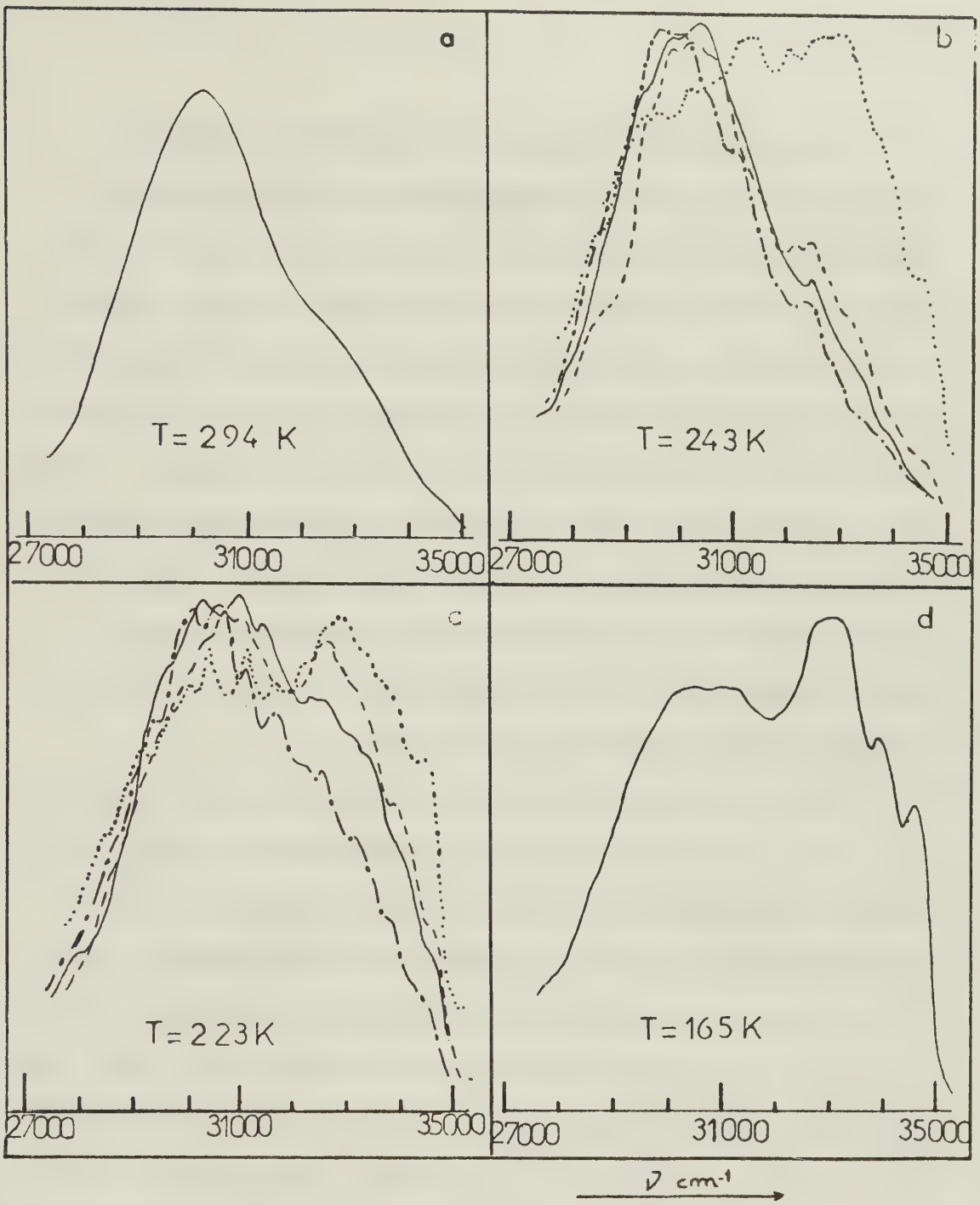


Figure III-1

Spectre fluorescence résolus dans le temps de l'indole dans le butanol

..... 0 ns après l'impulsion
- - - - 1 ns après l'impulsion
——— 2 ns après l'impulsion
—·—·— 4 ns après l'impulsion

Frank-Condon vers la configuration d'équilibre. Ce comportement est le même pour toutes les températures jusqu'à la solidification de la solution, la vitesse de cette évolution étant déterminée par la température de la solution. En effet, à mesure que nous abaissons la température de l'échantillon, les temps de réorientation des molécules polaires du solvant s'allongent et la majeure partie de l'émission se produit à partir des configurations d'entourage de plus en plus éloignées de la configuration d'équilibre. Ainsi, à la température de solidification, nous n'observons pas d'évolution du spectre parce que les temps de relaxation orientationnelle à cette température sont plus longs que la durée de vie observée de la molécule excitée.

A température ambiante, nous ne pouvons pas observer d'évolution spectrale car les temps de réorientation des molécules polaires du solvant sont trop courts (10^{-11}, 10^{-12} s) pour être détectés par notre dispositif expérimental. Pour une autre molécule polaire, la naphthylamine, Okamura et al (4) ont pu observer une évolution de ce type à température ambiante en utilisant des impulsions plus courtes (13 ps).

Ces résultats montrent que les spectres de fluorescence évoluent dans le temps et que la température limite cette évolution temporelle.

Ces résultats sont en accord avec l'interprétation donnée au chapitre II de la modification spectrale observée par l'abaissement de la température des solutions. En effet, lors de l'excitation le moment dipolaire du chromophore change, mais les molécules polaires de l'entourage conservent la configuration correspondant à l'état fondamental. Cette configuration de l'entourage dite de Franck-Condon, va évoluer vers une configuration d'équilibre et la durée de cette évolution est contrôlée par le temps de relaxation orientationnelle des molécules polaires du solvant.

Nous savons que pour les solvants utilisés et à température ambiante les temps de relaxation orientationnelle sont de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12}s. Nous savons aussi qu'autour de - 30°C les temps de réorientation pour ces solvants s'élèvent jusqu'à la nanoseconde, (6) c'est à dire du même ordre que la durée de l'impulsion. Dans ces conditions, il est normal de déceler une évolution temporelle du spectre d'émission après l'impulsion, en dessous de ces températures : évolution qui va de la configuration

température ambiante, la courbe de déclin de la fluorescence est toujours la même quelle que soit la longueur d'onde d'observation. Le même résultat a été obtenu à basse température, en milieu solide. Dans tous ces cas, le déclin de la fluorescence peut être représenté à l'aide d'une seule exponentielle. Les durées de vie observées de la fluorescence pour chaque chromophore et pour chaque solvant à température ambiante et à basse température sont indiquées dans le tableau III, 1.

Notons que la durée de vie à basse température est dans tous les cas supérieure à celle obtenue à température ambiante. Cette augmentation de la durée de vie observée est correlée à l'accroissement global de l'émission due à la réduction des vitesses des transitions non radiatives à basse température. La figure III.3 montre cette augmentation d'intensité après correction de la contraction de volume des solutions (20 à 30 %). Nous pouvons donc considérer que l'espèce émettrice est la même quels que soient la température et le délai d'observation après l'impulsion, les modifications des spectres de fluorescence étant liées à l'évolution du système de la configuration Franck-Condon vers la configuration d'équilibre.

L'évolution temporelle est la même pour l'indole et pour le NMI (figure III-2) et le phénomène a également été observé pour d'autres molécules (1, 2, 3, 4,5,).

Le résultat de ces expériences montre que l'évolution de la fluorescence observée pendant le refroidissement des solutions polaires de ces chromophores est un phénomène dépendant du temps.

Compte tenu de cette évolution, on pourrait imaginer que les spectres obtenus avec différents délais d'observation sont émis à partir d'espèces différentes. Pour lever cette ambiguité nous avons eu recours au déclin de la fluorescence.

II - Déclin de la fluorescence de l'indole et du NMI en milieu polaire

a) Température ambiante et basse température

Nous avons enregistré le déclin de la fluorescence à température ambiante et à basse température pour les solutions de l'indole et du NMI, pour différentes longueurs d'onde d'observation. Nous avons constaté qu'à

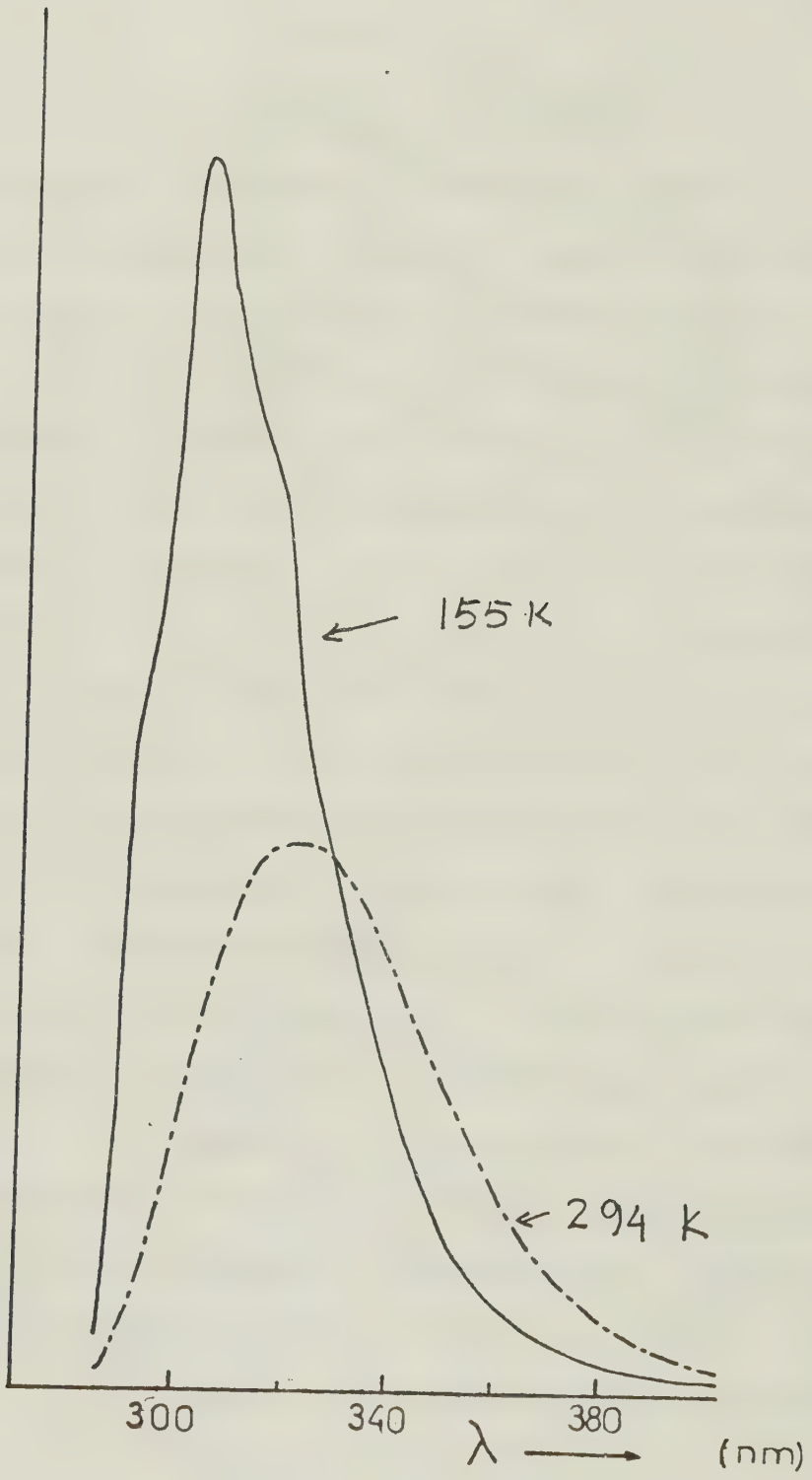


Figure III-3

Comparaison de l'intensité globale de l'émission de l'indole dans le butanol entre la température ambiante et la basse température .

SOLVANT / SOLUTE	BUTANOL		PROPANOL (2)	
INDOLE	294°K	152°K	294°K	153°K
	3,7	5,4	4,2	5,6
	$\chi^2_{(*)} = 86$	$\chi^2 = 22$	$\chi^2 = 15.8$	$\chi^2 = 29$
N M I	294°K	155°K		
	4,8	5,4		
	$\chi^2 = 13$	$\chi^2 = 20$		

Tableau III-1

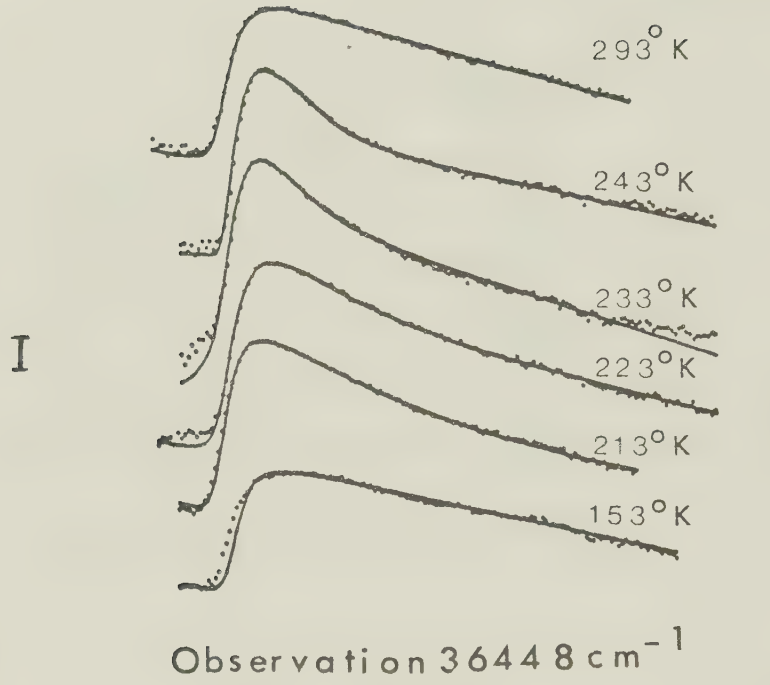
Durées de vie observées de la fluorescence de l'Indole et du NMI en ns

(*) écart quadratique moyen.

Nous avons essayé d'ajuster les courbes de décroissance par une combinaison de deux exponentielles

$$I(t) = A\, e^{\frac{-t}{\tau_1}} + B\, e^{\frac{-t}{\tau_2}}$$

où les signes de A et B peuvent être différents et ces facteurs tiennent compte du taux de répétition du pulse laser.



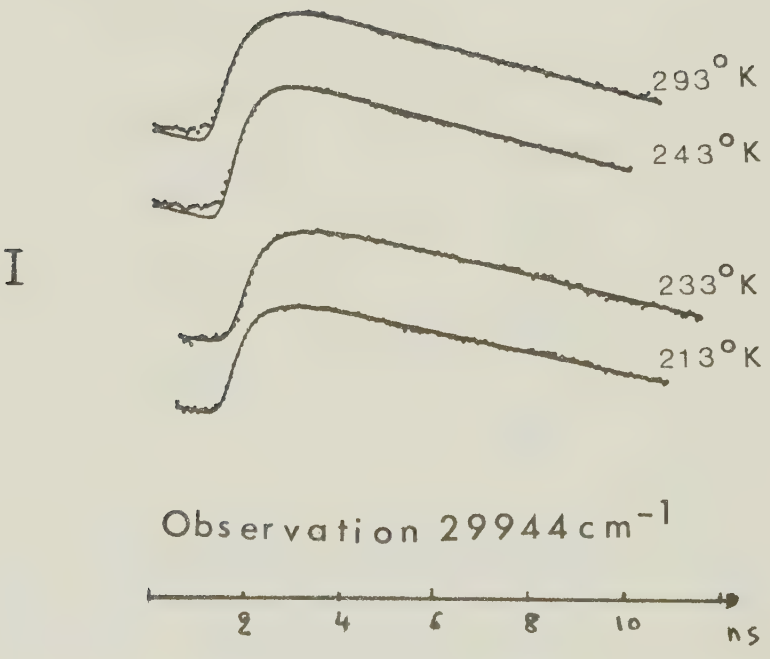


figure III-4

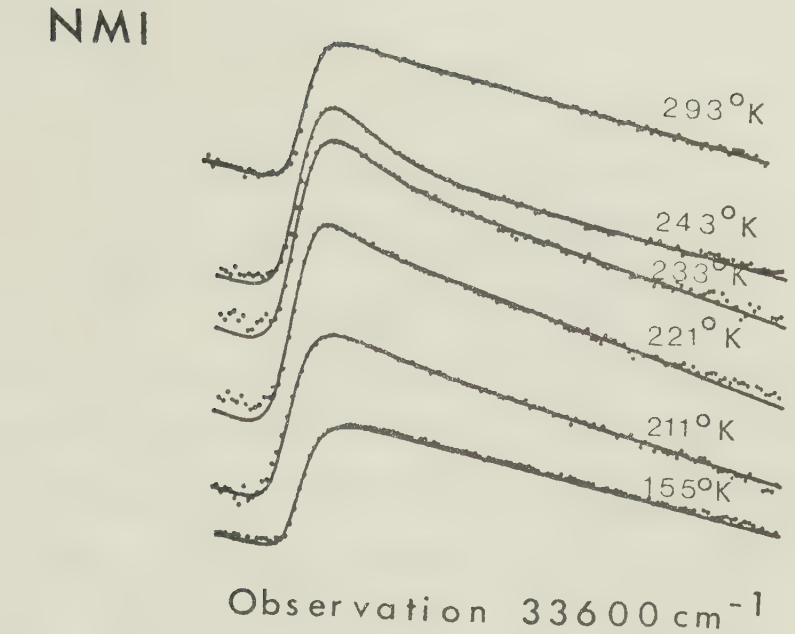
Déclin de la fluorescence de l'Indole, solvant butanol

b) Températures intermédiaires

Comme dans les cas précédents, nous avons enregistré pour chaque température intermédiaire le déclin de la fluorescence pour différentes longueurs d'onde d'observation. Les résultats ainsi obtenus sont radicalement différents de ceux observés aux températures extrêmes. On constate que le déclin de la fluorescence varie avec la température et la longueur d'onde d'observation et ceci tant pour l'indole que le NMI. Ainsi, dans le cas de l'indole (fig. III-4) pour une observation faite aux alentours de 289 nm (34.600 cm^{-1}), la courbe déclin se caractérise par une décroissance initiale d'autant plus rapide que la température est plus élevée. En revanche, si l'observation se fait aux alentours de 315 nm (31700 cm^{-1}), nous observons une croissance de la fluorescence suivie d'un déclin. Des résultats analogues ont été obtenus pour le NMI (Fig. III, 5). L'existence simultanée d'une croissance et d'une décroissance a la même température, est cohérent avec le processus de passage de la forme initiale, configuration Franck-Condon, a une forme plus équilibrée.

Conclusions

A partir des mesures effectuées par excitation pulsée, nous pouvons arriver à la conclusion suivante : que l'évolution spectrale observée lors du refroidissement des solutions polaires de ces chromophores peut être interprétée grâce à la modification des temps de relaxation orientationnelle des molécules polaires du solvant, c'est à dire que cette évolution spectrale est fonction du temps. Et nous pouvons conclure aussi que l'émission observée pendant cette évolution spectrale procède de la même espèce.



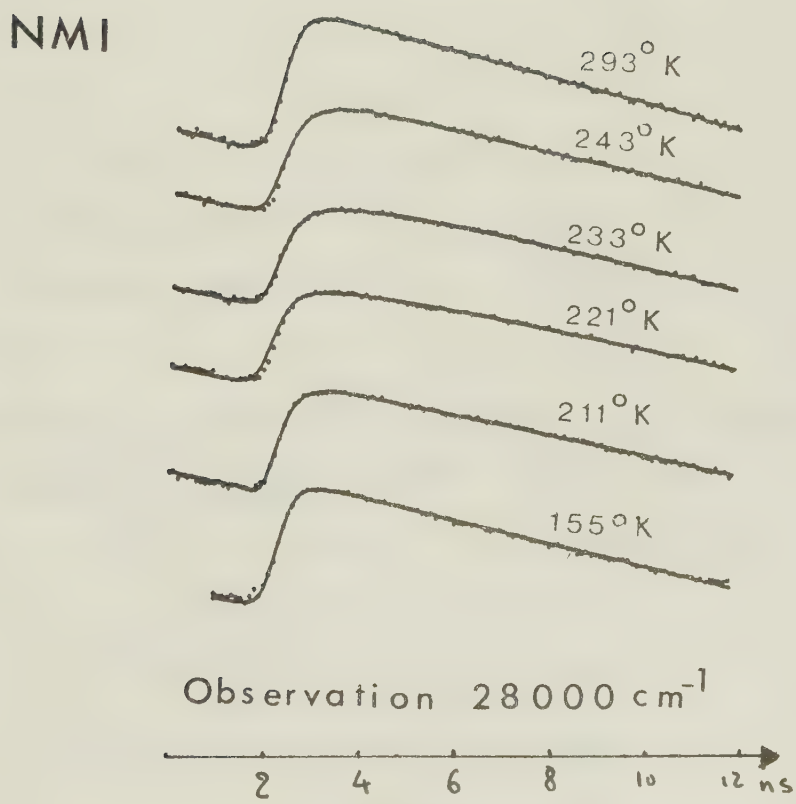


figure III-5

Déclin de la fluorescence du NMI, solvant butanol

CHAPITRE IV

REFERENCES

(1) W.R. Ware, P. Chow, S.K. Lee
Chem. Phys. Letters 2, 356 (1968)

(2) T. Lai, E.C. Lim
Chem. Phys. Letters 84, 303 (1981)

(3) K.P. Ghiggino, A.G. Lee, S.R. Meech, D.V. O'Connor, D. Phillips
Biochemistry 20, 5381 (1981)

(4) T. Okamura, M. Sumitani, K. Yoshihara
Chem. Phys. Letters 94, 339 (1983)

(5) S.R. Meech, D. Phillips, A.G. Lee
Chem. Phys. Letters 92, 523 (1982)

(6) Molecular Relaxation Processes, Academic Press, New York (1966)

CHAPITRE IV

COMPLEXES DE L'INDOLE ET DU NMI FORMES DANS UN JET SUPERSONIQUE - COMPLEXES A LIAISON HYDROGENE

I - Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré la possibilité de former des complexes entre l'indole (et le 3-Méthyl-indole) à l'état fondamental et les molécules d'un solvant polaire. Il est apparu que la formation des complexes est liée à la présence du groupement $\rangle$N-H.

Dans le présent chapitre, nous allons étudier la nature de ces complexes en les condensant dans une détente adiabatique d'Hélium (jet supersonique). L'étude spectroscopique des complexes ainsi formés est plus simple qu'en phase liquide par suite de l'absence des modifications spectrales dues aux interactions avec la couche de solvatation, et

nature différente, on peut former des complexes mixtes entre ces espèces.

La formation d'un type donné de complexe n'exclut pas nécessairement la formation des autres.

a) Complexes avec les atomes (ou molécules) du gaz porteur : molécules de Van der Waals.

L'apparition des complexes SRn entre la molécule S et les atomes (ou molécules) du gaz porteur R est liée à l'augmentation de la pression d'injection du gaz porteur P_o.

* En supposant que la dynamique de formation d'un complexe SRn est du type collision à trois corps $SR_{n-1} + R+R \overset{k_n}{\rightarrow} SR_n + R$ (k_n étant la constante de recombinaison à trois corps), Amirav et coll. (1) ont déduit une relation entre la pression d'injection et le rapport des intensités des bandes du complexe et du monomère. Cette expression qui permet de déterminer le nombre n d'atomes du gaz porteur participant au complexe s'écrit

$$\frac{[SR_n]}{[S]} = \left(kP_o^2\right)^n \qquad \text{IV.1}$$

où $[SR_n]$ est l'intensité de la bande du complexe et

les basses températures atteintes dans le jet.

Etant intéressés par la formation de complexes à l'état fondamental, nous avons enregistré les spectres d'excitation des molécules à étudier. La formation de complexes va se manifester sur les spectres par l'apparition de bandes satellites aux transitions du monomère. Nous allons maintenant discuter les conditions de formation des complexes dans le jet et nous donnerons aussi quelques critères permettant de déterminer la composition chimique des complexes formés.

II - Formation des complexes dans le jet

La formation des complexes dans le jet nécessite des collisions à trois corps où le troisième partenaire de collision emporte l'excès d'énergie due à la formation de la liaison. Si l'on introduit des molécules dans le gaz porteur, on peut former dans la détente plusieurs types de complexes :

a) Des complexes entre les molécules et le gaz porteur (complexes de Van der Waals)

b) Des dimères, trimères des molécules

c) Dans les cas où les molécules introduites sont de

comparaison des spectres d'absorption et de fluorescence faisant apparaitre la transition de Van der Waals.

* Critique de la relation IV.1 :

- Pour un complexe SR_n cette relation n'est valable que dans le domaine de pression où la concentration SR_{n+1} est relativement faible (approximation linéaire comme nous le verrons).
- Elle est basée sur l'hypothèse de condensation par collisions à trois corps et cette hypothèse n'est pas fiable pour des grandes pressions. En effet dans ces conditions, il se forme initialement des agrégats R_n du gaz porteur et la condensation se réalise selon le schéma $R_n+S \rightarrow SR_{n-1}+R$, c'est à dire par collision binaire. Pour éviter ceci nous avons choisi l'hélium comme gaz porteur. Ce gaz est extrêmement difficile à condenser car l'étape He_2 n'existe pas.
- On pourrait imaginer de calculer le nombre total de complexes formés à partir de l'expression IV-1, en supposant Kn connu, mais ceci n'est pas possible. Amirav et coll. (1) ne tiennent

[S] l'intensité de la bande du monomère ; k est une constante dérivée de k_n.

* Pour un tel processus dynamique de formation, la décroissance de l'intensité de la bande du monomère est donnée par (1)

$$[S] = [S_o] \exp - (kP_o^2) \qquad IV.2$$

$[S_o]$ étant la concentration de S à la sortie de la tuyère et k une constante qui est reliée à k_1 ($S+R+R \xrightarrow{k_1} SR+R$)

* L'ordre d'apparition des bandes du complexe SR_n en fonction de la pression peut aider à déterminer le nombre des atomes du gaz porteur qui participent au complexe. Le complexe SR_n se formera en général à des pressions plus grandes que celles du type SR_{n-1} car sa formation dépend de la concentration de ce dernier (1).

* Remarquons qu'une même dépendence avec la pression de deux ou plusieurs bandes (même nombre n d'atomes du gaz porteur) correspond soit à une progression dans l'une des vibrations de Van der Waals du complexe soit à des conformères différents possédant le même nombre d'atomes de gaz rare. L'attribution d'une progression vibrationelle sera réalisée par la

Nous avons obtenu une relation entre la quantité de dimère formé, les paramètres du système (D,M nombre de Mach) et les conditions expérimentales P_o, T_o pour les deux processus énoncés ci-dessus.

Nous avons donc fait un calcul, semblable à celui effectué par C. Jouvet (4) pour le cas des complexes hélium-glyoxal, en utilisant le modèle de sphères rigides. Ce modèle ne permet qu' une variation phénoménologique des sections efficaces, en particulier il ne tient pas compte de la variation des sections efficaces avec la température.

Pour réaliser ce calcul nous avons admis que :

- la présence des molécules S en très faible proportion (10^{-3}, 10^{-4}) ne modifie pas fondamentalement la détente ; les molécules S se déplacent à la vitesse hydrodynamique de l'hélium et possèdent la même température d'agitation*

- le nombre de complexes S_2 formés (rapporté à une molécule S, nombre relatif) est en première approximation proportionnel ou égal au nombre de collisions triples "subies" par une molécule S dans la zone

---

* Par température d'agitation nous entendons l'agitation thermique (T) dans le flux ordonné qui se déplace à la vitesse hydrodynamique du gaz porteur.

pas compte de l'influence des effets quantiques sur la constante de recombinaison à trois corps. En effet, à très basse température, les collisions orbitales à longue durée (effets quantiques) sont présentes et il s'ensuit de fortes variations de la section efficace. Ainsi l'augmentation de la durée d'une collision binaire accroît la probabilité de collision avec un troisième corps et par conséquent la formation des complexes. Il a été montré que la durée d'une collision est à 99K de deux ou trois ordres de grandeur plus élevée qu'à température ordinaire (2)(3).

b) *Formation des dimères*

Les bandes du dimère (agrégats) se caractérisent par la dépendance de leur intensité en fonction de la concentration initiale du monomère S.

Les dimères peuvent se former soit directement par collision à trois corps, soit indirectement par l'intermédiaire d'un complexe avec le gaz porteur.

- Processus direct : collision à trois corps

$$S+S+He \rightarrow S_2+He$$

- Processus indirect : complexe intermédiaire SHe

$$S+He+He \rightarrow SHe + He$$

$$SHe + S \rightarrow S_2 + He$$

$$A + C \overset{k}{\rightarrow} AC \qquad \text{où} \quad k = \frac{[\underline{AC}]}{[A][C]}$$

s'écrit dans la limite où $kT < E$:

$$\lim k = \frac{1}{3}\,\pi^{3/2}\, r_e^{\,3}\, \left(\frac{kT}{E}\right) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \qquad \text{(ref.(5))}$$

étant r_e la distance d'équilibre et E l'énergie de liaison du complexe.

A titre d'exemple si l'on prend $E = kT$, on obtient pour un complexe avec l'hélium (AHe) dans les conditions $P_o = 10\text{atm}$ et $x/D = 10$

$$\frac{[\underline{AHe}]}{[A]} = k \cdot [He] = 3.10^{-4}$$

la loi étant exponentielle la fraction moléculaire 1/10 sera atteinte très tôt et l'approximation est bien suffisante pour une évaluation de l'ordre de grandeur de x/D.

- De plus, nous ne possédons pas de bonnes descriptions analytiques de la détente au voisinage de la tuyère où la température a déjà baissé de moitié,

du jet où les complexes sont stables $KT(x/D) < E$ dissociation.

Nous utilisons cette approximation dans des conditions où elle sera vérifée*. Aussi nous avons utilisé des concentrations de S telles que le taux de complexes formés soit $< \frac{1}{10}$. Au delà d'une telle concentration il apparait des voies supplémentaires de condensation. En effet la présence d'une concentration de S notable entraine la formation de trimères etc, et les deux processus envisagés seront insuffisants pour rendre compte de la réalité.

De plus, nous avons défini la distance relative x/D à partir de laquelle les complexes sont stables comme le point x/D où $kT(x/D) < E$ liaison. Ceci est l'approximation grossière la plus simple. En effet, la constante d'équilibre k d'une réaction

---

* L'approximation n'est valable que si le nombre de collision triples est faible, c'est à dire à des concentrations de S faibles ; la diminution du nombre Ns de molécules S due à la formation d'un complexe peut s'écrire $dN_s = - Z N_s(t)dt$, Z étant la probabilité de former un complexe c'est à dire le nombre de collision triples dans l'unité de temps. Le nombre total de complexes formés N_c est égal à $N_s(\theta) - N_s(t) = N_s(0) \times (1-e^{-Zt})$. Donc une relation linéaire entre $N_c(t)$ et Z n'est valable que pour les petits Z (N_s faible).

relative entre l'atome d'hélium et (S+S) et λ_{He-S+S} son libre parcours moyen par rapport à (S+S).

On peut écrire le nombre de collisions à trois corps M_3 par molécule S (nombre relatif) pendant l'intervalle de temps dt comme

$$M_3 \, dt = \frac{T_c}{t} \cdot \frac{V_s}{\lambda_s} \cdot dt$$

Donc, le nombre de collisions triples endurées par une molécule S depuis la distance x/D jusqu'au disque de Mach situé à $x_{M/D}$ est donné par l'expression

$$M_3 = \left(\frac{m_{He}+2m_s}{\sqrt{m_s \cdot m_{He}}} \right) \cdot \sqrt{\frac{4}{\pi\gamma}} \cdot D \cdot C_s \cdot \frac{P_o}{kT_o} \cdot \sigma_s \cdot \sigma_1 \cdot d_s \cdot \int_{x_{D/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{M\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{2/\gamma-1}}$$

(IV.3)

M étant le nombre de Mach (fonction de x/D), D le diamètre de la tuyère, $\sigma_1 = \left(\frac{d_s+d_{He}}{2}\right)^2 \pi$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 5/3$ pour l'hélium ; et d_s, σ_s, C_s sont respectivement le diamètre, la section efficace et la concentration de s.

$x_{D/M}$ est la distance à la tuyère à partir de laquelle

et où les collisions triples sont très nombreuses. En particulier, on ne connait la relation entre le nombre de Mach M et x/D qu à partir de x/D = 0.5(6). Nous interpolerons donc, au besoin, les paramètres utiles dans le domaine $x/D < 0.5$ malgré tout petit.

1 - FORMATION DIRECTE : par collisions à trois corps

$$S + S + He \rightarrow S_2 + He$$

Le nombre de complexes S_2 est égal ou proportionnel au nombre de collisions triples S+S+He dans la zone du jet où les complexes sont stables.

Le nombre de collisions triples étant très faible devant celui des collisions binaires, on peut calculer la probabilité Γ_1 pour que l'interaction avec un troisième corps (He) ait lieu pendant la durée d'une collision binaire (S+S). Le nombre de collisions binaires (S+S) par molécule S et par unité de temps est $\frac{V_s}{\lambda_s}$, où V_s est la vitesse moyenne de la molécule et λ_s son libre parcours moyen. $\Gamma_1 = \frac{T_c}{t}$, T_c étant la durée de la collision binaire (S+S)* et t le temps moyen entre deux collisions avec l'hélium. $T_c = \frac{d_s}{\sqrt{2}V_s}$, d_s étant le diamètre de S et $\sqrt{2}V_s$ la vitesse relative entre deux molécules S. $t = \frac{\lambda_{He-S+S}}{V_{He-S+S}}$ où V_{He-S+S} est la vitesse

---

* Nous avons choisi de façon arbitraire la collision binaire comme celle de S+S.

2 - FORMATION INDIRECTE : par l'intermédiaire d'un complexe avec l'hélium.

$$S + He + He \rightarrow SHe + He$$
$$SHe + S \rightarrow S_2 + He$$

Le nombre de dimères S_2 formés par unité de temps et par molécule S à une distance x'/D de la tuyère dépend :
- du nombre de complexes SHe stables formés avant cette distance x'/D
- du nombre de collisions binaires SHe + S à cette distance x'/D

Le nombre de complexes SHe étant proportionnel au nombre de collisions triples S + He + He, il peut s'écrire

$$M_3 = \left(\frac{2m_{He}+m_s}{\sqrt{m_{He}(m_s+m_{He})}}\right)\sqrt{\frac{8}{\pi\gamma}} \cdot D \cdot \left(\frac{P_o}{kT_o}\right)^2 d_{s-He} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \int_{x_o/D}^{x'/D} \frac{d(x/D)}{M\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{2/\gamma-1}}$$

(IV.4)

où $d_{S-He} = \frac{d_S+d_{He}}{2}$ et $\sigma_2 = \left(\frac{d_{S-He}+d_{He}}{2}\right)^2 \pi$

les dimères sont stables (point de condensation). Pour déduire cette expression, nous avons supposé σ indépendant de la température , et nous avons utilisé $dt = \frac{dx}{u}$, et (7)

$$\lambda(P,T) = \lambda_o(P_o T_o) \frac{1}{(1+\frac{\gamma-1}{2} M^2)^{1/\gamma-1}}$$

Ainsi, dans le cas du processus direct , le nombre relatif M_D de dimères S_2 formés par collision à trois corps est proportionnel à la pression d'injection P_o, au diamètre de la tuyère D et à la concentration initiale du monomère

$$M_D \sim P_o \cdot D \cdot C_s \cdot I_1(x_D/D, x_M/D)$$

où I_1 représente l'intégrale de l'expression IV.3. Notons que $P_o D$ caractérise le refroidissement du gaz, car par le même type de calcul (comme nous le verrons pas la suite) on fait apparaitre le nombre de collisions He, S qui détermine le refroidissement du gaz.

Comme dans le cas du processus direct, le nombre relatif M_I des dimères formés est proportionnel à la concentration initiale du monomère C_S, mais ici il dépend du carré de P_o et de D.

$$M_I \sim D^2 \; P_o^{\,2} \; C_S \; I_2 \; (x_o/D, \; x_{M/D})$$

où I_2 représente l'intégrale double de l'expression IV-5.

Remarquons que les paramètres P_o et C_S peuvent limiter indépendamment la formation des dimères par ce processus indirect ; P_o intervient dans la formation de complexes SHe et C_S dans la formation de dimères lors des collisions ultérieures SHe + S. Plaçons nous dans deux cas extrêmes de concentration :

- à concentration C_S très faible, les collisions binaires SHe,S sont rarissimes. Pour des pressions P_o élevées, la formation de complexes est dominée par la formation SHe.

- à concentration C_S très élevée, la probabilité de collision binaire P_2 est voisine de 1. En effet, on peut considérer que chaque complexe SHe formé donne

x_o/D étant la distance à partir de laquelle les complexes SHe sont stables.

Pour des concentrations C_s faibles le nombre relatif de complexes S_2 formés par unité de temps au point x'/D est égal au produit du nombre M_3 de complexes SHe formés jusqu'à ce point par la probabilité $\mathcal{P}_2$ d'une collision binaire SHe + S dans l'unité de temps. Nous avons $\mathcal{P}_2^* = C_S \lambda_{S-SHe} \sigma_S$ où λ_{S-SHe} est le libre parcours moyen de S par rapport à SHe

$$M_2 = \sqrt{\frac{(2m_s+m_{He})}{m_s}} \cdot \frac{(2m_{He}+m_s)}{(m_s+m_{He}} \cdot \frac{8}{\pi\gamma} \cdot D^2 \cdot C_s \cdot \left(\frac{P_o}{kT_o}\right)^2 d_{s-He} \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot \sigma_3$$

$$\int_{x_{o/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x'/D)}{M(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2)^{1/\gamma-1}} \qquad \int_{x_{o/D}}^{x'/D} \frac{d(x/D)}{M(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2)^{2/\gamma-1}}$$

IV.5

où $\sigma_3 = \left(\frac{d_{S-He}+d_S}{2}\right)^2 \pi$, nous avons pris comme limite inférieure $x_{o/D}$ car les dimères sont stables plus près de la tuyère que les complexes avec l'hélium.

---

* La probabilité totale $\mathcal{P}_2$ entre $x_{o/D}$ et $x_{M/D}$ s'écrit

$$\mathcal{P}_{2\,totale} = \sqrt{\frac{8}{\gamma\pi}} C_s \cdot D \cdot \sigma_3 \sqrt{\frac{(2m_s+m_{He})\,mH_e}{m_s(m_s+m_{He})}} \cdot \int_{x_{o/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{M(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2)^{1/\gamma-1}} \qquad \text{IV.5'}$$

nous appellerons I_3 l'intégrale de cette expression.

C'est la valeur des intégrales qui va déterminer quel processus, direct ou indirect, va l'emporter pour la formation de dimères. Lorsque l'énergie de liaison des dimères est beaucoup plus grande que celle du complexe SHe, on aura $x_{O/D} \ggg x_{D}/D$ et la formation des dimères pourra aisément être dominée par le processus direct (collision triple S+He+He) : à titre d'exemple, nous avons calculé le rapport $\frac{M_I}{M_D}$ pour une concentration C_S telle que le rapport $P_o/kT/C_S$ soit 10^{+3}, avec $x_{D/D} = 0.5$ et $x_O/D = 10$. En utilisant les valeurs des intégrales correspondant (voir tableau IV-1) on obtient :

$$\frac{M_I}{M_D} \simeq 10^3 \times \frac{4 \times 10^{-7}}{5 \times 10^{-2}} \simeq 0.8 \times 10^{-2}$$

Si les énergies de liaison de SHe et S_2 sont semblables ($x_{O/D} \simeq x_{D/D}$), c'est le rapport $\frac{P_{o/kT}}{C_S}$ qui détermine le processus prédominant dans la formation des dimères.

- Pour des concentrations très faibles où $P_2 \lll 1$, la formation indirecte des dimères est rarissime ; mais nous avons des chances de les former directement par

lieu à la formation d'un dimère S_2.

Compétition entre les processus direct et indirect dans la formation des dimères :

Si maintenant on tient compte de l'énergie de liaison des complexes, de nouveaux facteurs limitatifs dans la formation des dimères apparaissent.

L'énergie de liaison des dimères détermine leur point de condensation x/D et donc la valeur des intégrales dans les expressions IV-5 et IV-3. Ainsi pour les deux cas extrêmes de concentration considérés antérieurement, nous aurons :

- à C_S très élevés où $\mathcal{P}_2 \simeq 1$, le rapport entre le nombre de dimères formés par les processus direct et indirect peut s'écrire

$$\frac{M_I}{M_D} \alpha \frac{\frac{P_o}{kT_o}}{C_s} \frac{\int_{x_{O/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{1+(+ \frac{\gamma-1}{2} M^2)^{2/\gamma-1}}}{\int_{x_{D/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{1+(+ \frac{\gamma-1}{2} M^2)^{2/\gamma-1}}} \qquad \text{(IV.6)}$$

formation est directe et en P_o^2 si elle est indirecte. Egalement on pourrait dans le cas de formation indirecte observer des bandes correspondant aux complexes avec l'hélium en coexistence avec celles du dimère. A titre d'exemple nous avons représenté la variation du rapport M_I/M_D en fonction de la concentration du monomère dans la cas particulier du N-méthyl-indole (NMI). Puisque le rapport M_I/M_D dépend des points de condensation $x_{o/D}$ et $x_{D/D}$ nous avons pris 2 cas différents :

1) $x_{o/D} = x_{D/D} = 1$ (fig. IV-1.A)

2) $x_{o/D} = 1$, $x_{D/D} = 0,1$ (fig. IV.1.B).

Pour calculer M_I/M_D nous avons utilisé $d_{NMI} = 6\mathring{A}$, $m_s = 131$, $d_{He} = 2.58\ \mathring{A}$. Sur la figure IV.1 on peut remarquer que :

- pour des concentrations intermédiaires $P_2 < 1$, le rapport M_I/M_D ne dépend pas de la concentration.
- pour des concentrations telles que $P_2 \simeq 1$, le rapport diminue rapidement lorsque la concentration augmente, le processus direct devient dominant. La concentration à laquelle $M_I/M_D < 1$ dépend de $x_{o/D}$ et $x_{D/D}$; elle est d'autant plus petite que $x_{D/D} < x_{o/D}$. Autrement dit, autant les dimères sont plus fortement liés que les complexes avec l'hélium.
- pour des valeurs $x_{o/D}$, $x_{D/D}$ et concentration fixe, le rapport M_I/M_D augmente avec la pression d'injection P_o.

collisions à trois corps. Ceci est possible si l'énergie des dimères est suffisamment forte pour permettre sa formation près de la tuyère où le nombre de collisions, à trois corps est très grand. Dans ces conditions, C_s faible, le domaine d'intégration pour lequel le nombre de collisions binaires n'est pas nul est très réduit et si nous prenons $\mathcal{P}_2 = a <<< 1$, la relation précédente peut s'écrire

$$\frac{M_I}{M_D} \alpha D.P_o/kT_o \cdot \frac{\int_{x_{O/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{1(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2)^{2/\gamma-1}}}{\int_{x_{D/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{1(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2)^{2/\gamma-1}}} \qquad \text{(IV.7)}$$

Une fois de plus c'est la rapport des intégrales qui est déterminant. Les dimères fortements liés se formeront directement de préférence.

Dans nos expériences, nous verrons que le processus de formation d'un dimère peut se déterminer à postériori grâce à la dépendance avec la pression de ses bandes caractéristiques. Cette dépendance sera en P_o si la

Dans le tableau IV-1 (p. 118) nous donnons les intégrales I_1, I_2, I_3 qui interviennent dans les expression IV-3 à IV-5 pour différentes valeurs du point de condensation x/D. Nous avons utilisé dans le calcul la relation analytique suivante entre x/D et le nombre de Mach :

$$M = 3,26(x/D - 0,04)^{2/3} - 0,613(x/D - 0,04)^{-2/3}$$

relation valable pour $x/D > 0,5$ (6)

c) *Formation des complexes mixtes XS*

Nous sommes également intéressés de connaître les paramètres dont dépend la formation des complexes entre la molécule S et une molécule complexante X.

Comme dans le cas du dimère, plusieurs processus de formation sont envisageables.

Processus direct : collision à trois corps

1) $S + X + He \rightarrow SX + He$

Processus indirect : complexes intermédiaires

2) $S + S + He \rightarrow S_2 + He$

$S_2 + X \rightarrow SX + S$

3) $X + X + He \rightarrow X_2$

$X_2 + S \rightarrow SX + X$

4) $X + He + He \rightarrow XHe + He$

$XHe + S \rightarrow XS + He$

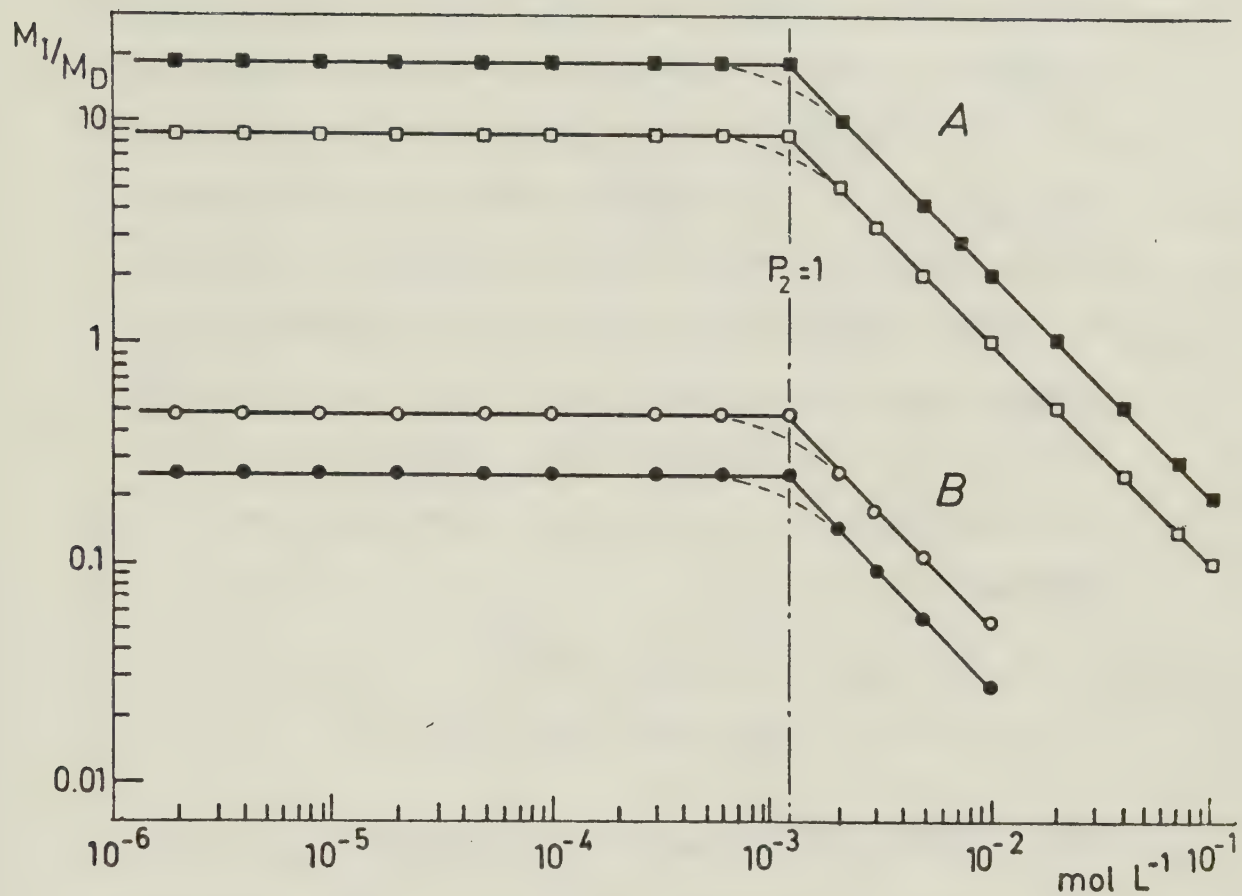


Figure IV-1

Variation du rapport M_{I/M_D} en fonction de la concentration du monomère

Les points servent à repérer les courbes :

■ ,0 : Po = 10 bar

□ ; ● : Po = 5 bar

de déterminer la dépendance en P_o, D, C_x du nombre de complexes formés par collision directe (processus 1) et par complexe intermédiaire avec l'hélium (processus 4).

Processus direct : $S + X + He \rightarrow SX + He$

Le nombre M_3 de collision triples (S +X+He) par molécule S est :

$$M_3 = \frac{m_s+m_x+m_{He}}{\sqrt{m_{He}(m_x+m_s)}} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi\gamma}} \cdot D \cdot \frac{P_o}{kT} \cdot C_x \cdot \sigma_4 \cdot \sigma_5 \cdot d_{s-x} \cdot \int_{x_{c/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x/D)}{M\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)^{2/\gamma-1}} \qquad \text{IV.8}$$

où $d_{S-X} = \frac{d_S+d_X}{2}$, $\sigma_4 = (d_{S-X})^2 \pi$, $\sigma_5 = \left(\frac{d_{S-X}+d_{He}}{2}\right)^2 \pi$

et $x_{c/D}$ le point de condensation de complexes SX. Dans le nombre relatif M_c de complexes XS formés par collision triple est proportionnel à la pression d'injection

5) $S + He + He \rightarrow SHe + He$

$SHe + X \rightarrow XS + He$

Il est quand même possible de discriminer à priori entre les différents processus. Une concentration faible de S élimine la dimérisation du processus 2. D'autre part, tout en maintenant la concentration de X en excès sur celle de S, on peut également minimiser le processus de dimérisation de X (processus 3) dans le cas où $E_{liaison}(SX) > E_{liaison}(X_2)$, les processus 2 et 3 sont d'autant plus probables que l'énergie de liaison des dimères est plus forte. Par contre dans le cas où $E_{liaison}(X_2) > E_{liaison}(XS)$ la dimérisation se produira facilement et il sera alors difficile de contrôler la concentration de X et d'empêcher sa disparition en polymères X_n.

Etant donné que ces processus empêchent la formation de XS nous les éliminerons dans la mesure du possible en utilisant des concentrations faibles de S et de X. Nous allons considérer les processus 4 et 5 comme équivalents, ce qui est une bonne approximation, si les sections efficaces et les concentrations de X et de S ne sont pas trop différentes.

Un calcul semblable au précédent nous permet

termédiaire d'un complexe avec l'hélium est proportionnel à D^2, $P_o{}^2$ et C_x

$$M'_c \sim C_x . P_o{}^2 . D^2 . I_2(x_{o/D}, x_{M/D})$$

Dans les processus direct et indirect, la formation des complexes dépend de la concentration des molécules complexantes X. Comme dans le cas du dimère, la formation par l'un ou l'autre processus dépend de la force de la liaison XS. Une discussion en tous points semblable à celle effectuée pour la formation du dimère en fonction des paramètres P_o, et C_S peut s'appliquer au cas présent si l'énergie de liaison SX est faible, le processus indirect domine et vice-versa.

P_o, à T_o, et à la concentration des molécules X

$$M_c \sim C_x . P_o . D . I_1 ({}^{x}C/D, {}^{x}M/D)$$

où $I_1({}^{x}C/D, {}^{x}M/D)$ est l'intégrale de l'expression IV.8

Processus indirect :

$$S + He + He \rightarrow SHe + He$$
$$SHe + X \rightarrow SX + He$$

Dans ce cas, le nombre des collisions binaires SHe, X par molécule S est :

$$M_2 = \frac{(2m_{He}+m_s)}{(m_s+m_{He})} \sqrt{\frac{m_x+m_s+m_{He}}{m_x}} \; \frac{8}{\pi\gamma} . D^2 . \left(\frac{P_o}{kT_o}\right)^2 . d_{s-He} . C_x . \sigma_1 . \sigma_2 . \sigma_6 .$$

$$\cdot \int_{x_{O/D}}^{x_{M/D}} \frac{d(x'/D)}{M(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2)^{1/\gamma-1}} \int_{x_{o/D}}^{x'/D} \frac{d(x/D)}{M(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2)^{2/\gamma-1}}$$

où $\sigma_6 = \left(\frac{d_{s-He}+d_x}{2}\right)^2 . \pi$

Le nombre de complexes relatif M'_c formés par l'in-

III - Résultats expérimentaux

En utilisant le dispositif expérimental décrit dans le chapitre I, nous avons étudié

- la formation et la nature des complexes entre l'indole à l'état fondamental et différents composés donneurs ou accepteurs de protons comme l'éthanol et le dioxane

- la formation et la nature des dimères de l'indole à l'état fondamental.

Pour comprendre le rôle joué par le groupement >N-H dans la formation des complexes de l'indole, nous avons effectué une étude parallèle avec le N-méthyl -indole (NMI) qui ne comporte pas de liaison NH.

Nous avons donc enregistré :

A - Les spectres d'excitation de la fluorescence totale du N-méthyl -indole pur, ainsi que les spectres de ses mélanges avec le dioxane et l'éthanol dans l'hélium.

B - Les spectres d'excitation de la fluorescence de l'Indole dans l'hélium à différentes concentrations C_I et pressions P_o.

$x_{/D}$	$T\left(x_{/D}\right)_{(K)}$	$KT\left(x_{/D}\right)_{cm^{-1}}$	$I_1\left(x_{/D},50\right)$	$I_2\left(x_{/D},50\right)$	$I_3\left(x_{/D},50\right)$
0.1			0.109		
0.5	234	164	0.059	0.00707	0.192
0.7	156	108	0.013		0.105
0.9	110	76.3	0.0045		0.075
1	95	31.6	0.00298	0.00349	0.070
1.2	73	24	0.00139		0.059
1.3	65.4	21.8	0.00101		0.051
2	38.8	13	0.00017		0.044
5	11.1	8	5.4×10^{-6}		0.037
10	4	1.3	4×10^{-7}		0.035

Tableau IV-1

Nous avons pris $x_{/D} = 50$ au lieu de $x_{M/D}$, car cette distance relative correspond à notre zone d'observation (x = 5mm). Rappelons que dans notre cas D est 100 µm.

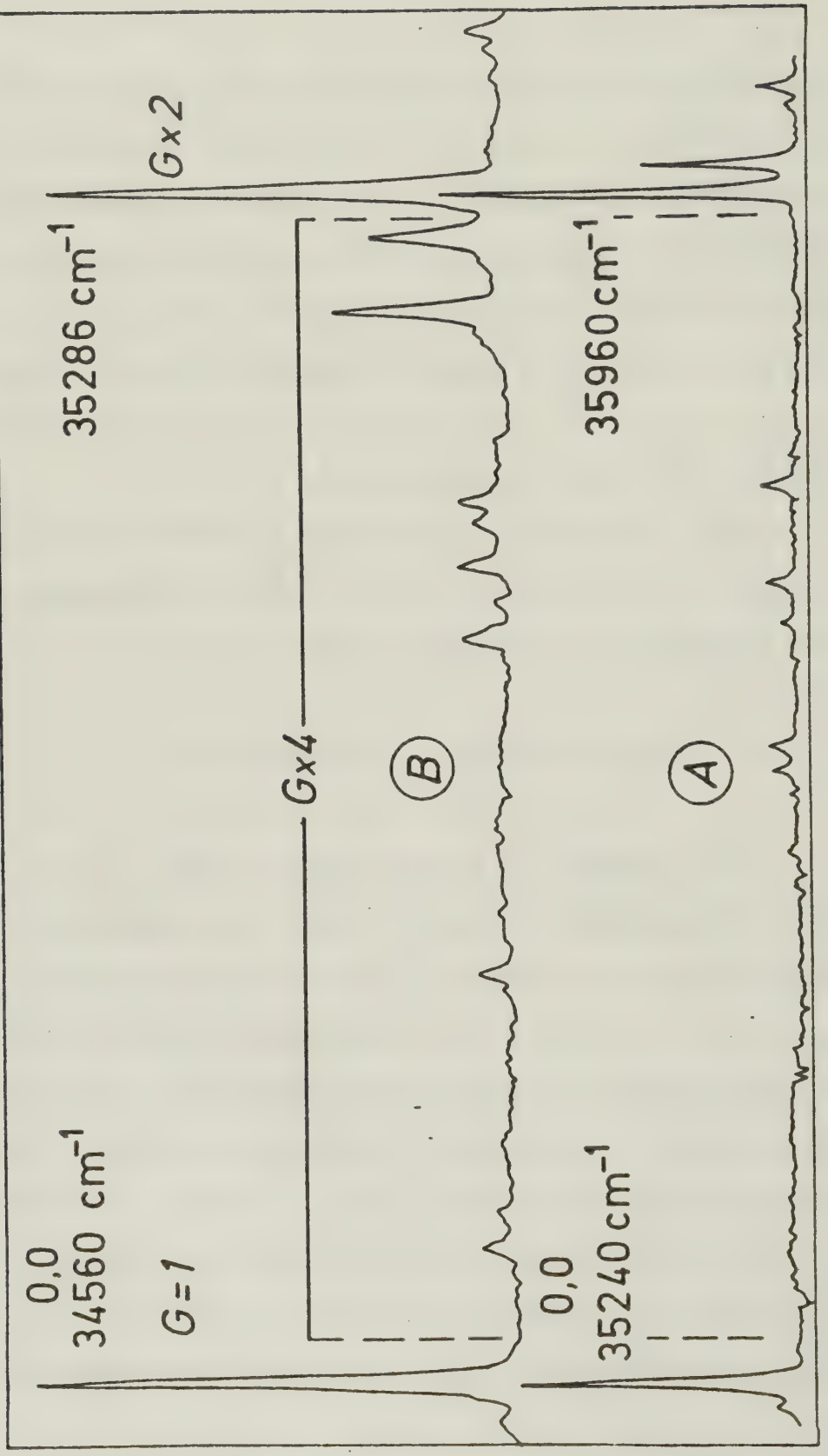


Figure IV-2 : Spectres excitation de l'Indole (A) et NMI (B)

C - Les spectres d'excitation de la fluorescence totale des mélanges Indole-Dioxane, Indole-Ethanol, Indole-Eau dans l'hélium. Ces spectres nous permettront de mettre en évidence et de caractériser les complexes Indole-Dioxane, Indole-Ethanol, Indole-Eau.

Nous avons d'abord enregistré les spectres des molécules libres dans une détente d'hélium à basse pression et à faible concentration, minimisant ainsi la formation des complexes.

La courbe A de la figure IV-2 représente le spectre d'excitation de l'indole pour une pression P_o = 1,5 bar et une température T_o = 20°C(*). La bande située à 35240 cm^{-1} correspond à la transition 0-0(8). La première bande vibronique intense est située à 720 cm^{-1} vers le bleu de l'origine. Il s'agit d'une vibration du noyau benzénique (9). Comme nous le verrons plus loin en détail de nombreuses bandes chaudes apparaissent vers le rouge de la transition 0-0 . Ces transitions chaudes sont difficilement relaxées dans le cas de l'in-

---

(*) Rappelons ici que la concentration du NMI et de l'Indole est déterminée par sa pression partielle à la température (To) de l'enceinte poreuse (voir chap. I). Par la suite nous donnerons la température To comme l'indice de la concentration.

attribuées à des complexes C_1 et C_2. Ces complexes se forment par condensation du NMI avec l'hélium, comme le montre la dépendance avec la pression p_o des bandes correspondantes. En effet les intensités relatives des bandes C_1 et C_2 dépendent aux incertitudes expérimentales près, de P_o^2 et de $(P_o^2)^n$ avec n = 1,4 (voir figure IV.4.A).

De plus si l'on substitue à l'hélium un autre gaz porteur, comme l'hydrogène ou le krypton (figure IV.3, spectres b et c) la bande du complexe C_1 se déplace d'autant plus vers le rouge que le gaz porteur utilisé est plus polarisable (He < H_2 < K_r). Un tel comportement est caractéristique des complexes de Van der Waals formés entre une molécule et un atome de gaz rare (10).Pour ce type de complexes les forces de liaison prédominantes sont les forces dispersives et l'énergie de liaison dépend fortement du partenaire le moins polarisable (11), ici l'atome de gaz rare.

Les complexes C_1 et C_2 sont respectivement attribués aux molécules NMI-He et NMI-He_2 étant donné la dépendance avec la pression P_o des bandes correspondantes et le fait que C_2 apparait à des pressions plus élevées que C_1. Lévy et coll. (12), ont observé pour l'iode que le déplacement en fréquences $\delta\nu$ des bandes des complexes

dole. Le spectre d'excitation du N-méthyle-indole enregistré à P_o = 2 bar et T_o = 20°C est présenté sur la courbe B de la figure IV-2. La bande située à 34560 cm^{-1} correspond à la transition O-O. Elle est déplacée de 680 cm^{-1} vers le rouge par rapport à la transition O-O de l'indole. La première bande vibronique intense située à 726 cm^{-1} de l'origine correspond à un mode de vibration du noyau benzenique (8).

Nous allons ensuite étudier les spectres des complexes du NMI et de l'indole formés dans la détente.

A - *Complexes du N-Méthyl-Indole*

1) N-Méthyl-Indole dans l'Hélium :

a) Complexes de Van der Waals du NMI :

A température fixe T_o = 20°C une augmentation de la pression d'injection P_o fait apparaître dans le spectre d'excitation des bandes satellites aux transitions du NMI. Donnons comme exemple le spectre d'excitation au voisinage de la transition O-O pour une pression d'injection P_o = 20 bar (figure IV-3, spectre a). A cette pression on distingue deux bandes C_1 et C_2 respectivement situées à 9,7 cm^{-1} et à 18,9 cm^{-1} vers le bleu de la transition O-O du NMI. Ces bandes sont

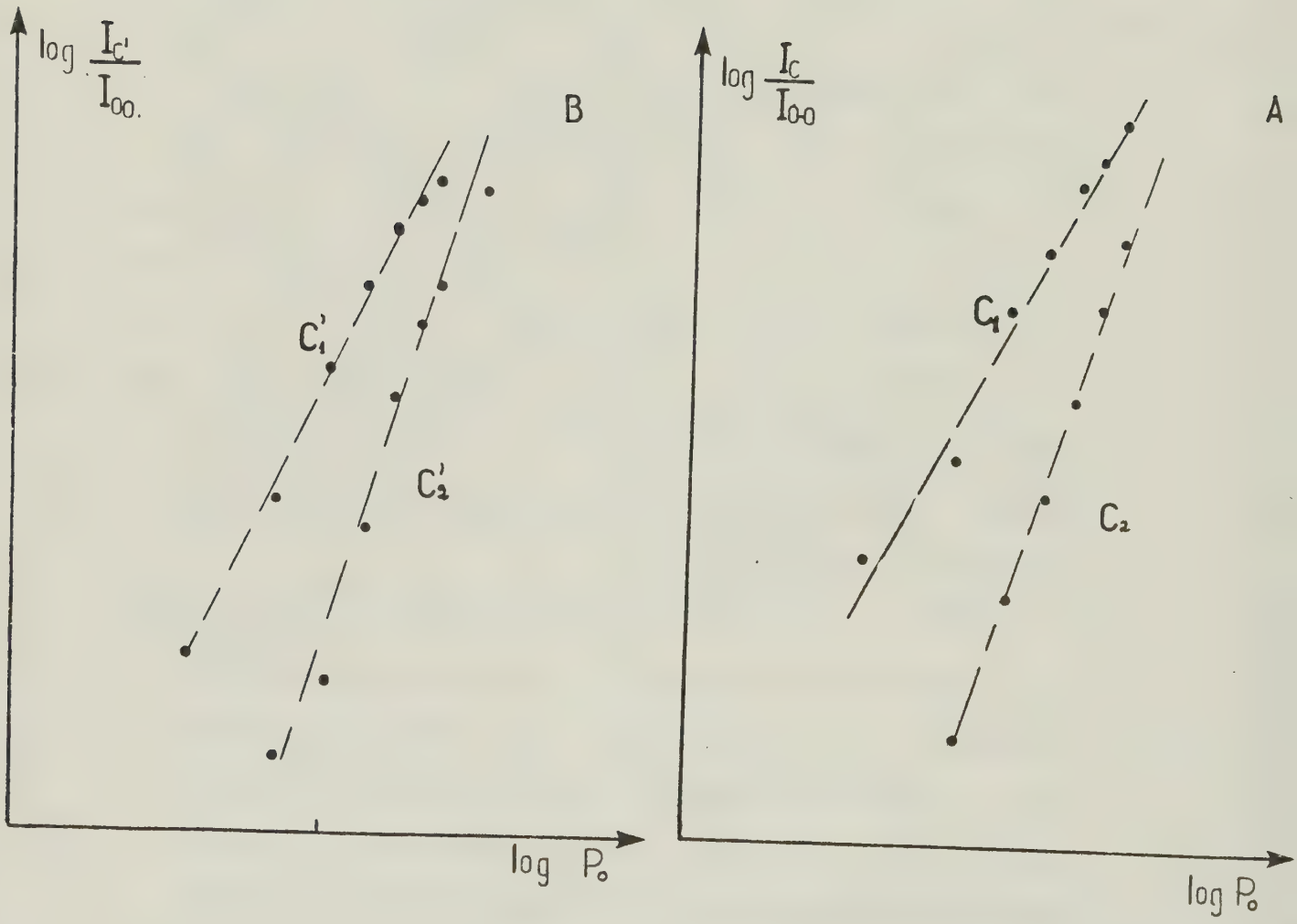


Figure IV-4

Dépendance de l'intensité relative des complexes en fonction de la pression

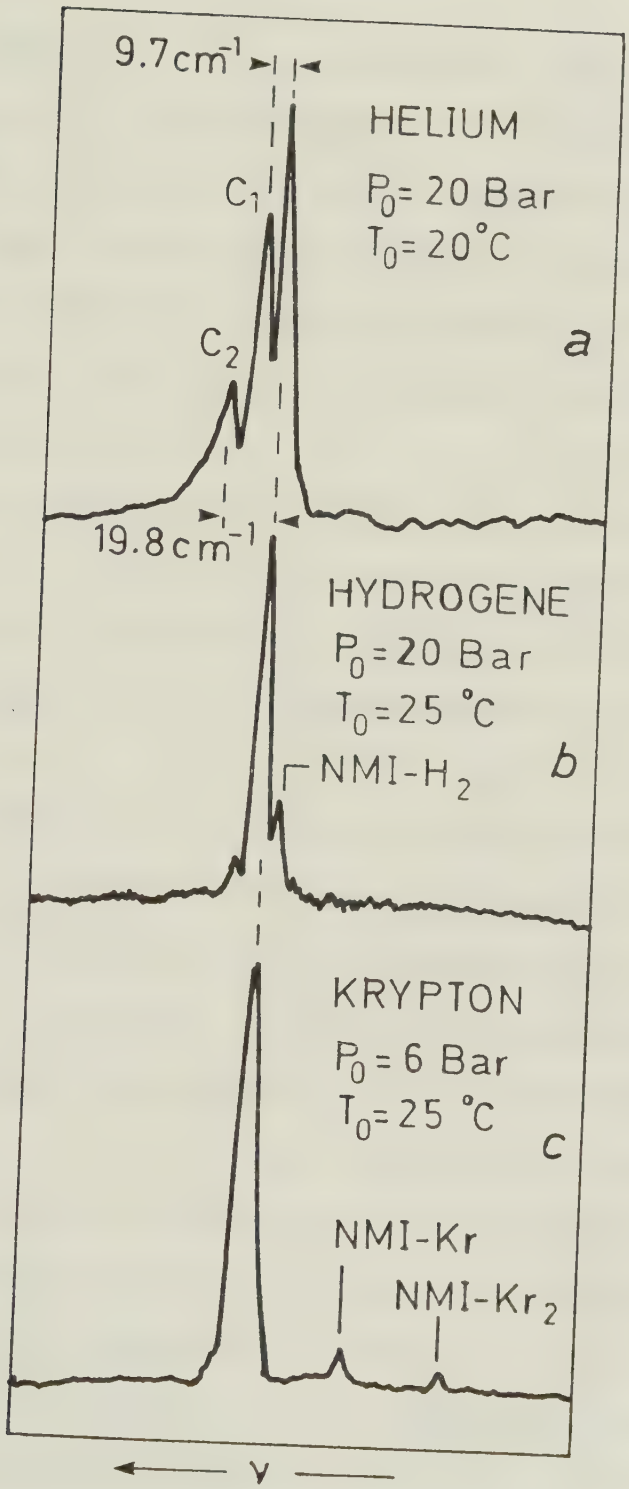


Figure IV-3

Spectres des complexes NMI-Gaz rare

Ici comme par la suite tous les spectres sont normalisés à la transition de référence du NMI (Indole).

b) Complexes NMI-NMI :

Lorsque l'on augmente la concentration du NMI (T_o = 35°C) il apparait de nouvelles bandes satellites C_1, C_2 déplacées, cette fois-ci vers le rouge par rapport à la transition origine. L'apparition des bandes C_1', et C_2' avec la concentration de NMI permet de les attribuer à des complexes dus à l'autoassociation des molécules de NMI. La figure (IV.5-B) montre le spectre d'excitation au voisinage de la transition O-O à T_o = 35°C pour des pressions P_o = 10, 20 et 30 bar. Il est intéressant d'observer que les bandes C_1' et C_2' présentent respectivement la même dépendance avec la pression que C_1 et C_2 (voir figure IV.4B). Nous avons donc attribué la bande C_1' au dimère de NMI formé par l'intermédiaire du complexe NMI-He (C_1), selon le processus

$$NMI\ He\ (C_1) + NMI \rightarrow (NMI)_2(C_1') + He$$

En revanche le complexe C_2' ne peut être attribué sans ambiguité. Nous savons qu'il s'agit d'un complexe à plus d'une molécule de NMI formé à partir du complexe

par rapport à celle du monomère est une fonction linéaire de nombre d'atomes de gaz rare qui participent au complexe $\delta\nu(n) = n\delta\nu(1)$, $\delta\nu(n)$ est le déplacement du complexe à n atomes et $\delta\nu(1)$ est celui du complexe à un atome. Pour les complexes de Van de Waals, le déplacement observé est la somme des déplacements individuels dûs à la présence de chaque atome de gaz rare. La relation linéaire montre donc que les atomes de gaz occupent des sites géométriquement équivalents. Or Even et coll.(13) et Halberstat et coll. (14) ont observé, dans les complexes des grandes molécules-gaz rare, que les sites occupés successivement par les atomes n'étaient pas nécessairement équivalents.

Dans le cas du NMI, le déplacement $\delta\nu$ du complexe C_2 à deux Hélium (18,9 cm^{-1}) est deux fois celui du complexe C_1 à un Hélium (9,7 cm^{-1}). Donc le deuxième atome d'hélium complexe C_2 se place nécessairement dans un site équivalent à l'hélium du NMI, les deux seuls sites équivalents correspondent à la fixation des atomes d'hélium de part et d'autre du plan de la molécule.

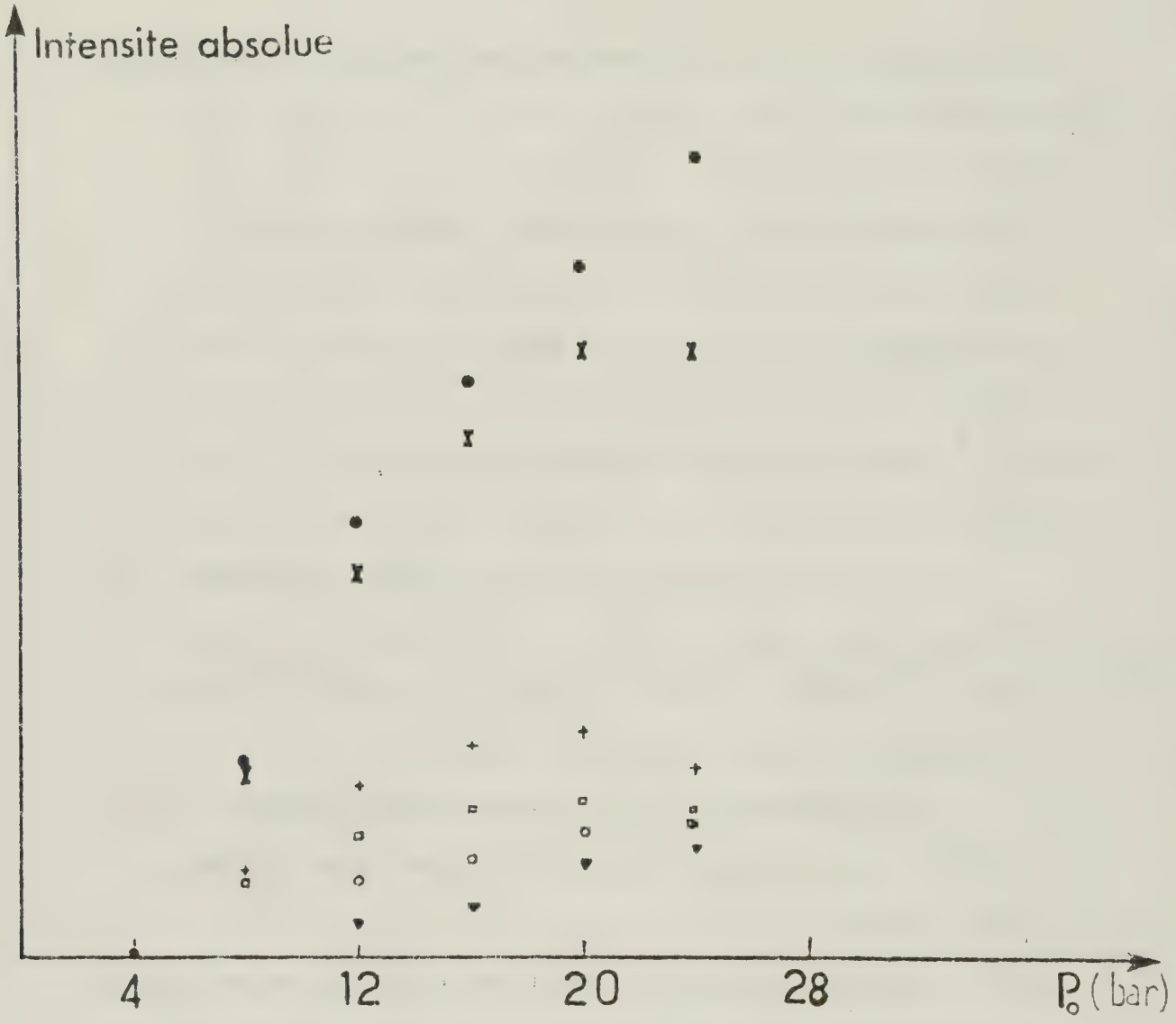


Figure IV-6

• Intensité d'apparition de l'ensemble des complexes, calculée d'après la disparition de l'indole par la relation : I apparation (Po) = I(Indole Po = 4 Bar) - I (Indole Po)

X Addition des intensités absolues des bandes des complexes

+ Intensité absolue complexe C_1

□ Intensité absolue complexe C_1'

○ Intensité absolue complexe C_2

▼ Intensité absolue complexe C_2'

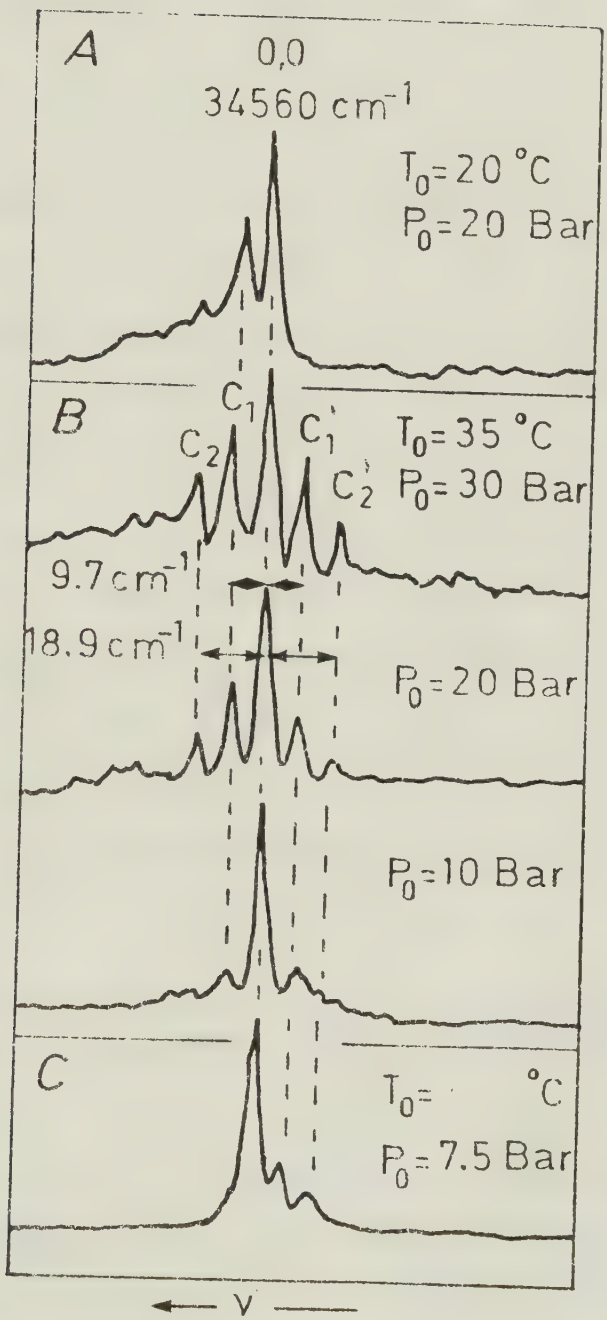


Figure IV-5

Spectres des complexes du NMI à différentes pressions (Po) et concentrations du NMI (To)

l'apparition de l'ensemble de complexes en fonction de la pression. Notons que pour des pressions moyennes (P_o < 20 bar) où la présence de complexes à deux Hélium et des trimères n'est pas très forte la moyenne de rendement de fluorescence de complexes observés est semblable à celle du NMI. A des pressions supérieures la présence de complexes plus grands se manifestera par un fond continu qui ne pourra être pris en compte dans la figure IV-6 et qui diminuera de façon apparente l'intensité de la courbe b, figure IV-6.

* *Discussion sur le processus de formation des agrégats du NM*

Nous avons constaté que à température T_o = 35°C (fraction molaire du NMI dans le mélange ≃ 10^{-4}) les dimères (trimère) se forment exclusivement de façon indirecte à partir des complexes avec l'hélium. Nous allons voir maintenant que ce processus de formation n'est pas le seul possible ; une augmentation de la concentration du monomère favorise la formation de dimères (trimères) par collisions triples (processus direct) : à une température de 50°C (fraction molaire NMI ∿ 10^{-3}) et à une pression P_o de 7,5 bars nous constatons que

$NMIHe_2(C_2)$, mais nous pouvons envisager plusieurs possibilités :

1) $- NMI\ He_2(C_2) + NMI \rightarrow NMI_2\ He(C_2') + He$

2)
$$\begin{cases} - NMI\ He_2(C_2) + NMI \rightarrow NMI_2\ He + He \\ - NMI_2\ He + NMI \rightarrow NMI_3(C_2') + He \end{cases}$$

Nous ne possédons pas suffisamment de données expérimentales pour attribuer cette bande de façon certaine. Néanmoins, deux critères qualitatifs rendent vraisemblable son attribution au trimère :

- La formation de C_2' par processus direct à plus forte concentration du monomère comme nous le verrons plus loin.

- Le déplacement $\delta\nu$ de la bande C_2' est le double de celui de la bande C_1' du dimère. Nous avons vu que les deux sites d'addition de part et d'autre de la molécule de NMI sont équivalents (ou moins pour l'hélium). D'autre part si l'on suppose qu'il s'agit d'un complexe $NMI_2\ He$, la bande C_2' devrait se trouver vers le bleu par rapport à la bande du dimère, en raison de l'additivité des potentiels. Sur la figure IV-6 nous montrons

avons extrapolé sa valeur pour une pression P_o = 7,5 bar à partir de la courbe C_1 de la figure IV. 4A (To = 35°C) Nous trouvons $\frac{[NMI\text{-}He]}{[NMI]} \simeq 2 \times K \times 0.095$. Le facteur 2 vient du fait qu'à cette température et pour P_o = 7,5 bar la moitié des complexes NMI-He produits ont servi à former des dimères (voir courbe C_1' figure IV.4.B).

Nous pouvons donc conclure que la proportion de complexes NMI-He formés à P_o = 7,5 bar (0.19) ne serait pas suffisante pour former la quantité de dimère observé à T_o = 50°C. Ainsi à température T_o = 50°C et à la pression de 7,5 bar, les dimères ne peuvent se former que par collisions triples (formation directe). Une discussion en tous points semblable peut être faite pour le trimère dont la formation à T_o = 50°C provient d'un processus direct.

* *Energie de liaison des dimères*

Expérimentalement nous avons observé qu'à 35°C la concentration du monomère était suffisante pour que la moitié des complexes NMI-He soit transformée en dimères par collision binaire NMIHe + NMI → $(NMI)_2$ + He Donc la probabilité C_2 de cette collision binaire est ≃ 1/2.

les seules bandes du complexe dans le spectre sont celles attribuées aux dimères et trimères (voir fig. IV. 5 spectre C). Supposons qu'aussi à cette température les dimères se forment à partir d'un complexe intermédiaire NMI-He. Comme la bande du complexe NMI-He n'apparait pas sur les spectres, ceci équivaudrait à dire que chaque complexe NMI-He formé initialement donne lieu à un dimère. Ainsi, à partir de la concentration du dimère observé, nous pouvons en tirer la concentration éventuelle de NMI :

$$\frac{[\text{NMI He}]}{[\text{NMI}]} = \frac{[(\text{NMI})_2]}{[\text{NMI}]} = K\left(\frac{I_{(\text{NMI})_2}}{I_{\text{NMI}}}\right)^{(1)} \simeq K \times 0.38$$

où $\frac{I_{(\text{NMI})_2}}{I_{\text{NMI}}}$ est le rapport de l'intensité de la bande du dimère à celle du monomère mesuré directement sur le spectre à P_o = 7,5 bars T_o = 50°C (figure IV-5 spectre C). Sachant que le rapport $\frac{[\text{NMI-He}]}{[\text{NMI}]}$ ne dépend pas de la concentration de monomère [2], nous avons

---

(1) Nous avons supposé le rendement quantique des dimères égal à celui du complexe NMI-He.

(2) Rappelons ici que le nombre unitaire de complexes NMI-He formés ne dépend que de la pression d'injection P_o.

à 100 cm^{-1}. Le faible déplacement en fréquences (≈ 9cm^{-1}) de la bande du dimère par rapport à celle du monomère indique que les énergies de liaison du dimère à l'état fondamental et à l'état excité ne sont pas trop différentes, c'est à dire la structure de dimère ne change pas beaucoup lors de l'excitation. Ceci est en accord avec la structure hors du plan du composé très similaire Furanne-Argon déterminé par spectroscopie micro-onde (22).

2) Complexes NMI-Dioxane, NMI-Ethanol

Nous avons enregistré le spectre d'excitation du NMI pour les mélanges NMI-Dioxane, NMI-Ethanol, dans le domaine de pression entre 6 et 40 bar, pour différentes concentrations d'éthanol et de Dioxane. Nous n'avons pas observé de bandes de complexes autres que celles qui correspondent aux complexes avec l'hélium et aux dimères. La figure IV.7 montre le spectre d'excitation du NMI-Dioxane et NMI-Ethanol aux alentours de la transition 0-0. L'absence de complexes NMI-dioxane ou NMI-éthanol peut s'expliquer, soit par une énergie de liaison plus faible que celle des dimères du NMI, soit par la dimérisation du dioxane ou de l'éthanol plus facile (processus 3) que la formation de complexes avec le NMI. Nous allons voir qu'une situation radicalement différente prévaut pour l'Indole.

Nous avons observé que pour une pression P_o = 7,5 bar nous passons de la formation par le processus indirect à la formation par processus direct, lorsque nous augmentons la concentration de T_o = 35°C à T_o = 50°C. Pour cette pression nous pouvons donc supposer qu'à T_o = 50°C, $\int_2 \simeq 1$. Dans ces conditions le rapport M_D/M_I pour le NMI peut s'écrire

$$\frac{M_D}{M_I} = 1,9 \times 10^{-2} \times \frac{I_1(x_{D/D'}\ x_{M/D})}{I_1(x_{o/D'}\ x_{M/D})}$$

Nous savons que ce rapport est peu différent de 1 car la modification relativement faible de l'autre paramètre (T_o ou P) fait apparaitre le processus indirect. Ainsi donc $I_1(x_{D/D'}\ x_{M/D}) \simeq 2\ 10^2\ I_1(x_{o/D'}, x_{M/D})$; autrement dit les dimères se forment plus près de la tuyère, ils sont plus fortement liés que les complexes avec l'hélium. On voit que les intégrales diffèrent de deux ordres de grandeur. En regardant le tableau IV-1, on s'aperçoit qu'une modification par un facteur 2 ou 3 de l'énergie de liaison suffit à produire ce rapport. Nous pouvons donc considérer que l'énergie des dimères s'élève seulement à 200 ou 300 cm^{-1} en supposant que l'énergie de liaison du complexe avec l'hélium s'élève

B - *Complexes de l'Indole*

Nous avons étudié la formation des dimères de l'indole sec entraîné par l'hélium pur, dans les mêmes conditions où nous avons observé celle des dimères du NMI. Nous avons augmenté systématiquement la pression d'hélium et la concentration d'indole afin de faire apparaître le spectre d'excitation des dimères.

Le spectre d'excitation de l'indole autour de la bande O-O , enregistré dans le domaine de +100 cm^{-1} à -200 cm^{-1} avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 500, ne présente pas de nouvelles bandes. La figure IV.8 montre le spectre de l'indole aux alentours de la transition O-O, les bandes observées correspondent aux transitions chaudes de l'indole non totalement relaxé vibrationnellement.

Par contre il se produit un processus de condensation, car l'augmentation de la pression d'hélium provoque une forte décroissance de la bande 0-0, lorsque la concentration d'indole donnée est élevée (fig.IV.9). Il est peu vraisemblable que les complexes de l'indole avec l'hélium soient non fluorescents car la perturbation induite par la fixation de l'hélium sur une

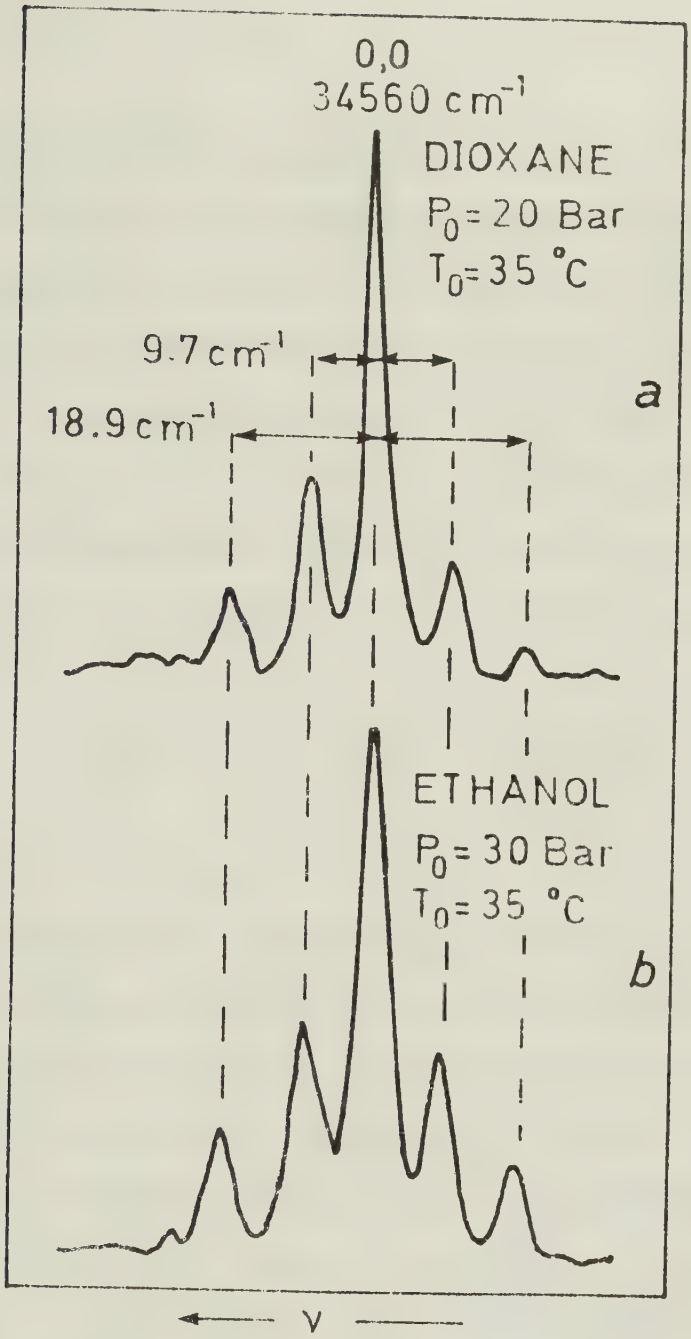


Figure IV.7

Spectre d'excitation du NMI mélangé au dioxane (a) et à l'éthanol (b).

molécule de la taille de l'indole est faible. La diminution de l'intensité des transitions de l'indole peut être attribuée à la formation de dimères, trimères non fluorescents, comme ceux du phénol qui ont été observés seulement par ionisation multiphotonique (15). La formation directe des dimères fortement liées expliquerait aussi la non formation des complexes Indole-He, rappelons la discussion précédente sur les dimères du NMI.

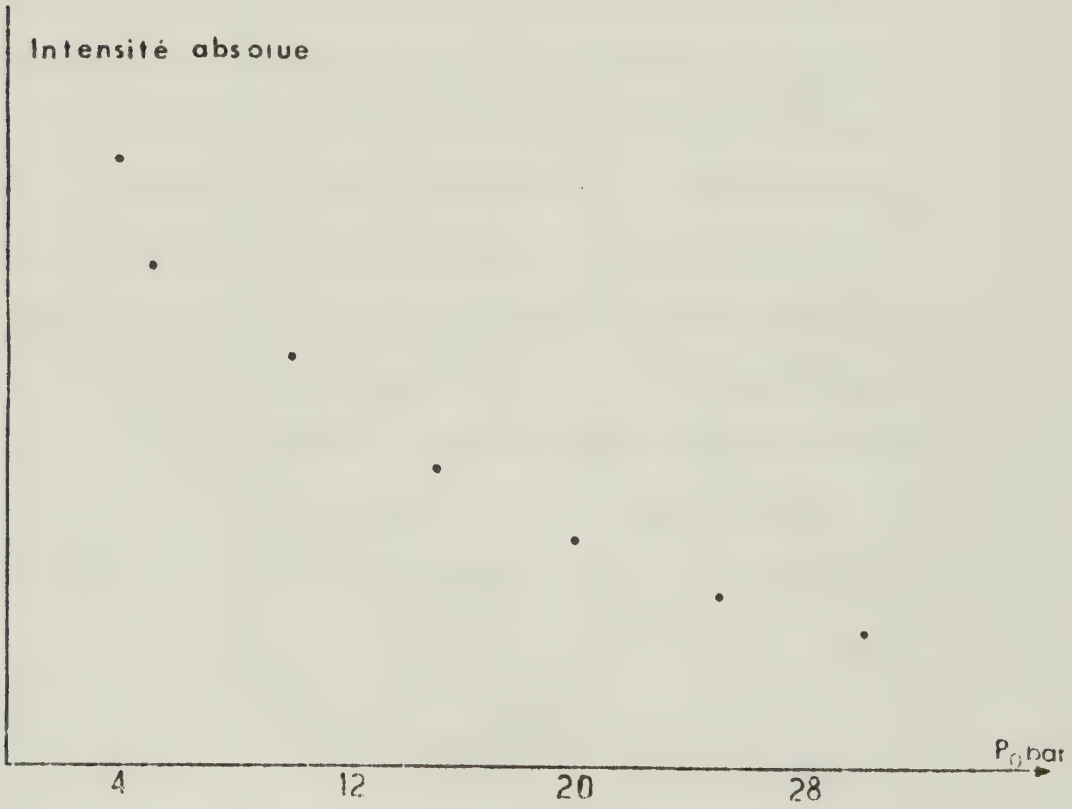


Figure IV-9 = Décroissance de l'intensité de la transition 0-0 avec l'augmentation de la pression Po.

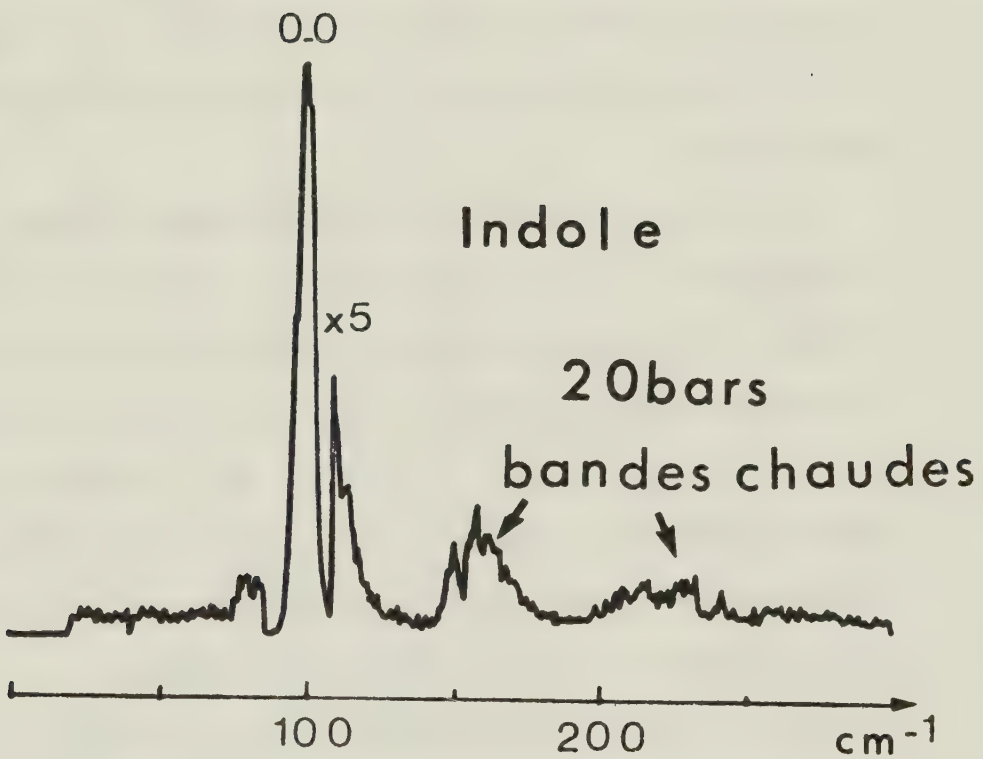


Figure IV-8 : Spectre de l'indole pure dans la détente adiabatique de l'hélium

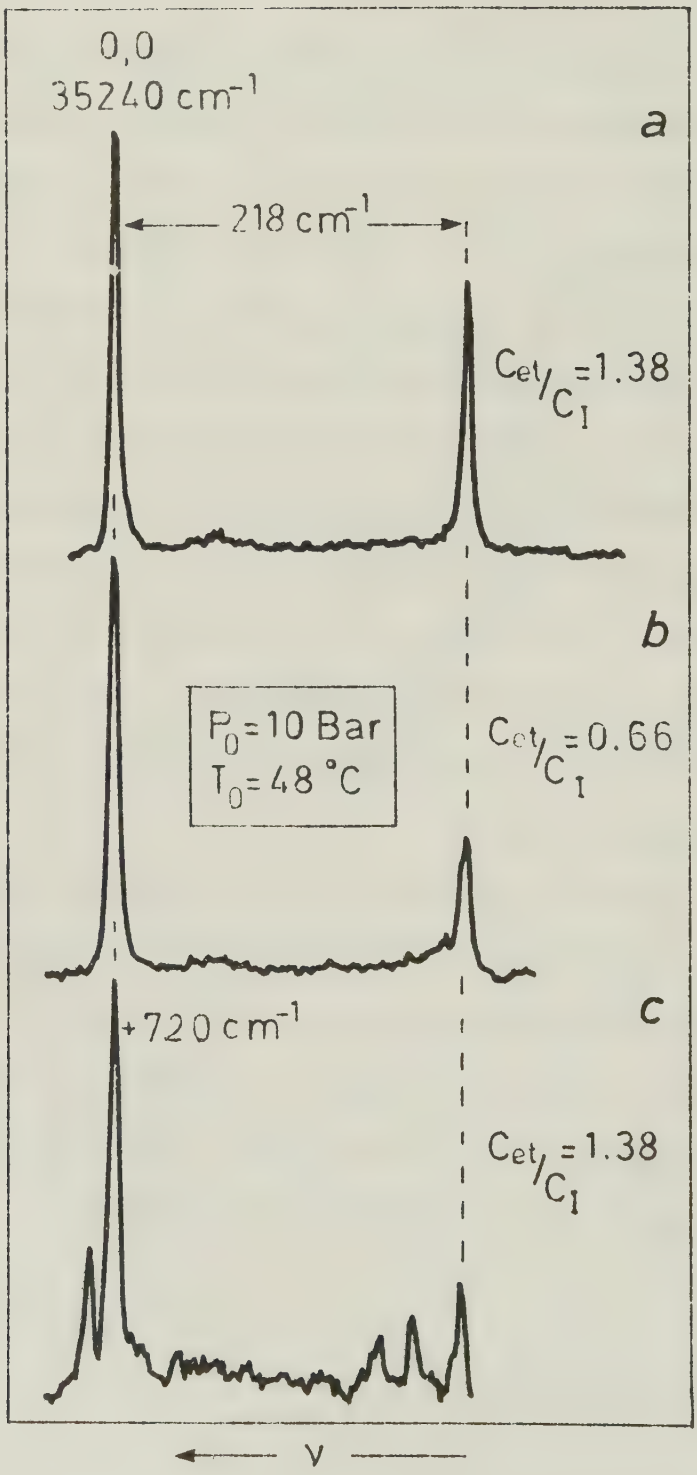


Figure IV-10 : Complexes Indole-éthanol formés dans les jets à différentes concentrations d'alcool.
C_{eth}/C_I indique le rapport de leurs concentrations.

C - *Complexes Indole-dioxane, Indole-éthanol, Indole-eau*

A la différence du NMI, l'Indole (In) forme facilement des complexes avec la dioxane, l'éthanol et l'eau.

Ainsi lorsque l'on introduit dans le mélange indole-hélium une certaine quantité d'éthanol, on observe l'apparition dans le spectre d'excitation de l'indole de nouvelles bandes situées à 218 cm^{-1} vers le rouge de chaque transition de l'indole. L'intensité relative de ces bandes augmente avec la concentration de l'éthanol, il s'agit donc de la bande du complexe Indole-éthanol. Le spectre du complexe Indole-éthanol est composé d'une seule bande à toutes les concentrations d'alcool utilisées. Sur la figure IV.10 on peut voir le spectre de ce complexe aux alentours de la transition 0-0 de l'indole pour différentes concentrations d'éthanol à P_o = 10 bar et T_o = 48 C° ; sur la même figure on peut voir aussi ce même spectre au voisinage de la transition vibronique +720 cm^{-1} de l'indole.

Nous observons dans les mêmes conditions de concentration et de pression les complexes Indole-dioxane. Sur la figure IV.11 on remarque le spectre du complexe

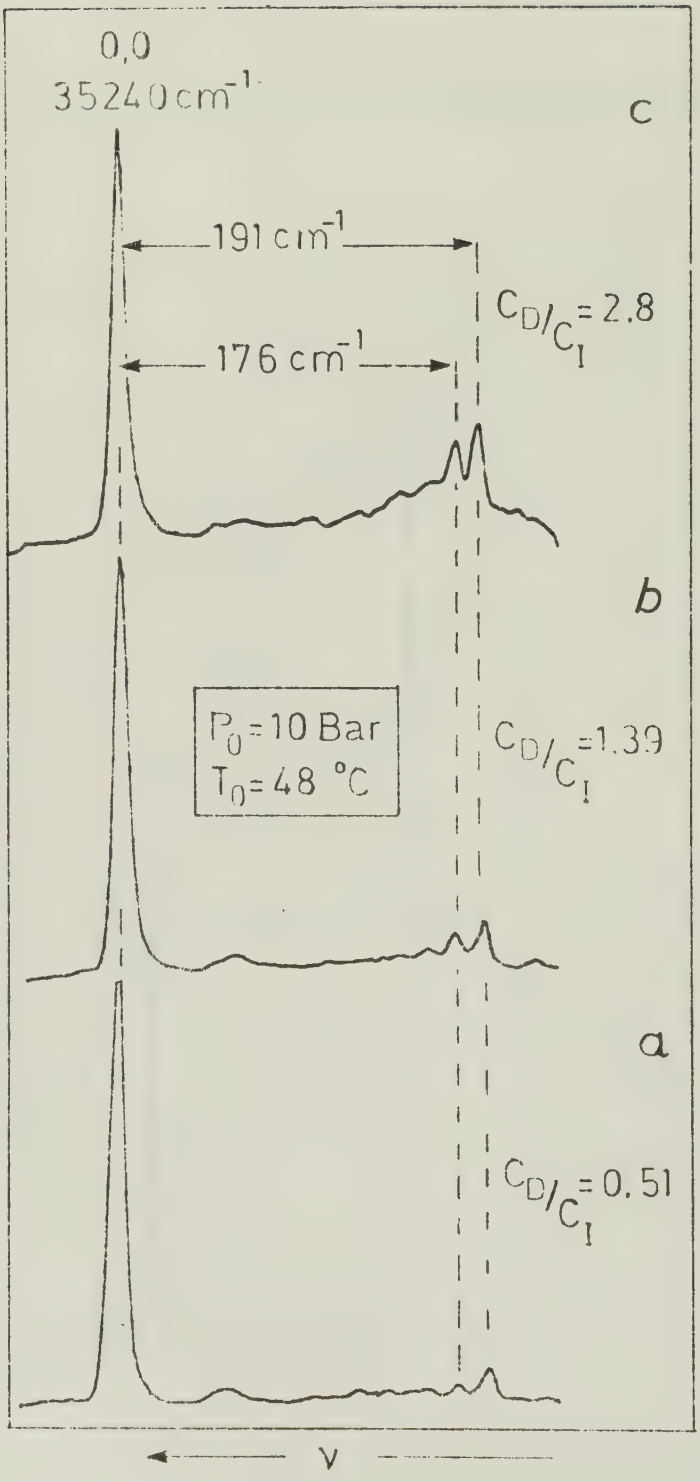


Figure IV-11 : Complexes Indole-Dioxane formés lors de la détente adiabatique pour diverses concentrations de dioxane.

indole-dioxane dans la région spectrale voisine à la transition origine de l'indole. Le spectre du complexe apparait à 191 cm^{-1} vers le rouge de la transition 0-0 de l'indole et présente à toute concentration de dioxane la même structure composée de plusieurs bandes espacées de 15 cm^{-1}. L'intensité relative de ces bandes a la même dépendance avec la concentration de dioxane, ce qui exclut leur attribution à des complexes différents (différents nombres des molécules de dioxane). Par contre un excès de dioxane fait apparaitre un fond continu attribuable à des complexes d'ordre supérieur (figure IV.12 c).

Pour le mélange Indole-eau nous avons aussi constaté l'apparition sur le spectre de bandes attribuables aux complexes indole-eau. Sur la figure IV.12 on constatera que le spectre de ce complexe se compose d'une seule bande située à 135 cm^{-1} vers le rouge de la transition du monomère.

Nature des complexes Indole-dioxane, Indole-éthanol, Indole-eau :

Rappelons que le NMI, à la différence de l'Indole ne se complexe ni avec la dioxane, ni avec l'éthanol. L'apparition de ces complexes avec l'indole où l'hydrogène de l'azote n'est pas méthylé, indique la condensation spécifique de ces composés sur le groupement >N-H. Ceci dit et compte tenu du caractère donneur ou accepteur des protons des composés complexés, nous avons attribué la condensation à la formation d'une liaison hydrogène (*) entre l'indole (à priori donneur de protons) et ces composés.

Nous utilisons la description electrostatique de la liaison hydrogène due à Pauling (16). Considérons A-H ...B, l'hydrogène possédant seulement une orbitale 1S, ne peut former qu'une seule liaison covalente. La "liaison hydrogène" est donc due à des forces ioniques, où l'hydrogène chargé positivement (proton) est attiré par B chargé négativement, A est donneur de protons et B accepteur. Le modèle s'applique bien

---

(*) La caractérisation de ces liaisons a reposé jusqu'à présent sur des mesures d'absorption IR où l'on observe les transitions propres à la liaison hydrogène : vibration d'élongation, vibration pliage, (Pimentel (21)).

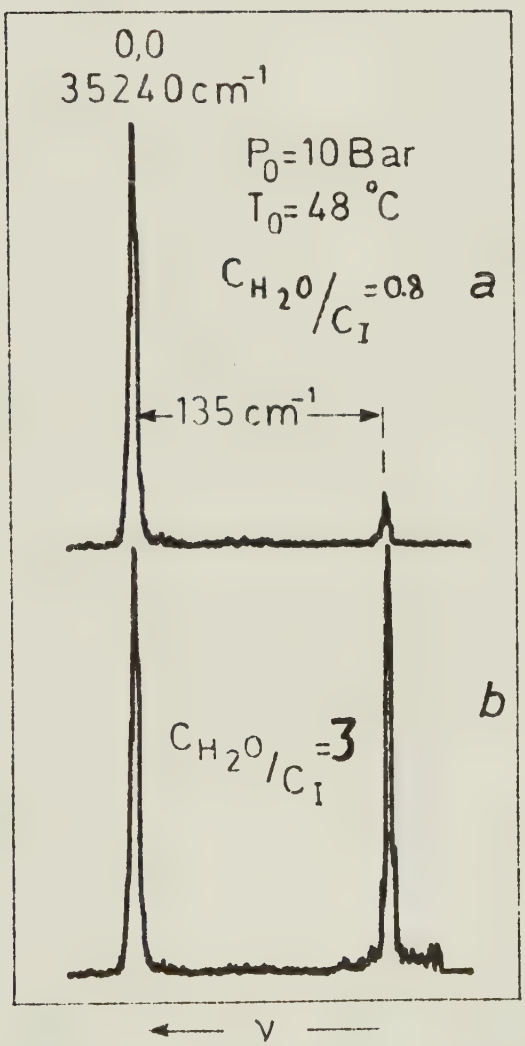


Figure IV-12 : Complexes Indole-Eau à différentes concentrations d'eau.

La formation des complexes avec la dioxane, seulement accepteur de protons implique le caractère donneur de l'indole dans cette liaison. Le déplacement observé (191 cm^{-1}) pour les bandes de ces complexes est plus faible que celui du complexe phenol-dioxane (19). Nous avons attribué les transitions distantes de 15 cm^{-1} observées pour le complexe indole-dioxane à une même progression de pliage que celle caractérisée dans les complexes phénol-dioxane avec un espacement de 27 cm^{-1}. Le complexe indole-dioxane est donc moins rigide que celui phénol-dioxane.

Le fort déplacement vers le rouge du complexe correspond dans notre cas (transition $\pi\pi^*$) à une plus grande conjugaison du doublet libre de l'azote à l'état excité. Le contraire se produirait dans une liaison où l'azote serait accepteur de protons. Il a été ainsi observé (20) dans les complexes de l'isoquinoline (accepteur), ($n\pi^*$). avec le méthanol un très faible déplacement vers le rouge (19 cm^{-1}).

Les complexes indole-éthanol, caractérisés par un déplacement vers le rouge (218 cm^{-1}) aussi élevé que celui de la dioxane sont attribués au même type de liaison Indole donneur, alcool accepteur. Il en est de même pour le complexe indole-eau.

naturellement,dans la cas où A et B sont des atomes de fluor et provoquent des liaisons très fortes ; les atomes d'oxygène suivent en force de liaison, puis ceux d'azote. Une description plus correcte d'après Coulson (17) inclut des configurations covalentes comme A^+-H-B^- dont le poids est d'autant plus fort que la liaison devient plus courte ; une liaison de 2,8 Å est essentiellement électrostatique. On peut imaginer l'indole non seulement comme un donneur de protons, mais aussi comme un accepteur. En effet, pour cette molécule le doublet de l'azote garde un certain caractère p, on peut considérer que la conformation des liaisons de l'azote est intermédiaire entre une configuration sp^2 (doublet entièrement conjugué) et une configuration sp^3 (doublet libre). L'étude conformationelle de l'indole fait par Kadiri (18) a montré qu'à l'état vapeur la conformation la plus probable correspond à un angle $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C' \end{matrix}\!\!>\!N$ de 105°, l'angle que fait la liaison N-H avec le plan de la molécule est de 20° pour cette configuration. Autrement dit, la configuration la plus probable a un caractère sp^3. Dans le cas du NMI ce même auteur indique par contre une configuration sp^2, impropre pour considérer le NMI comme accepteur de protons.

dans le même sens de l'eau à la dioxane, pour l'indole et le phénol.

Nous envisageons de déterminer l'énergie de liaison des complexes à l'état excité, d'où l'on pourra extraire l'énergie à l'état fondamental par le déplacement spectral des complexes. En effet, l'observation des spectres de fluorescence après excitation des complexes de l'indole avec un excédent d'énergie vibrationnelle supérieur à la dissociation fera apparaitre l'émission de l'indole libre.

Conclusions

Les études comparatives des complexes de l'Indole et le N-Méthyl-Indole nous ont permis de mettre en évidence la formation de complexes à liaison hydrogène dans le cas de l'Indole par l'intermédiaire de son groupement $\rangle$N-H, ainsi que le caractère donneur de protons de l'indole dans ces liaisons.

Les résultats obtenus confirment ceux de la phase liquide ; en particulier les déplacements observés en jet pour l'indole (191 cm^{-1} avec dioxane,

Dans le cas de l'éthanol et la dioxane nous avons enregistré le spectre de l'indole en balayant le domaine de fréquences de $\pm$ 250(*) cm^{-1} autour des bandes du complexe. Nous n'avons pas retrouvé de bandes attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison hydrogène, ainsi donc nous avons attribué les bandes de complexe observées à la transition 0-0 des complexes indole-éthanol, indole-dioxane.

Nous avons disposé dans le tableau suivant les déplacements observés dans l'indole et le phénol.

	Dioxane	Ethanol	Eau	Dimères
Indole	191	218	135	
Phénol	411	409	355	300

L'absence des données dans la littérature ne nous permet pas de corréler, comme Pimentel ou Ito, les déplacements à l'enthalpie de formation déterminée en I.R. Notons cependant le déplacement progressif

---

(*) Rappelons que les fréquences typiques de la vibration d'élongation de la liaison hydrogène ont leurs valeurs entre 50 et 250 cm^{-1} (17).

REFERENCES

(1) A. Amirav, V. Ecen, et Joshua Jortner.
J. Chem. Phys. 75, 2489 (1981)

(2) J.P. Toennies et U. Winkelmann
J. Chem. Phys. 3965, 66, 1977

(3) J.O. Hirschfelder. Molecular Theory of gases and liquids , Wiley N.Y. 1954 p. 553

(4) C. Jouvet - Thèse Paris (1980)

(5) O.K. Rice, Statistical Thermodynamics
Wiley, N.Y.

(6) H. Ashkenas & F.S. Sherman
Rarefied gas dynamics AIAA New York

(7) R. Campargue - Thèse Paris (1970)

(8) J.M. Hollas, Spectrochimica Acta, vol. 19, 753 (1965)

(9) N.R. Sanyal, S.L. Srivastava et S. Tripathi, Spectrochimica Acta, vol. 38A, 933 (1982)

(10) H. Longuett Higgius and J.A. Pople
J. Chem. Phys. 27, 192 (1957)

(11) J.D. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird
Molecular theory of gases and liquid (Wiley New York) (1964)

(12) H. Levy, L. Wharton et R.E. Smalley
Acc. Chem. Res, 10, 134 (1977)

(13) V. Eren, A. Amirav, S. Leutwyler , Faraday Discuss. Chem. Soc. 7", 153 (1982)

(14) N. Halberstadt. Proc. Internal Contenance Photochemistry, Alexandria (1982)

218 cm^{-1} avec éthanol) sont semblables à ceux déduits en phase liquide des spectres d'absorption (18) (174 cm^{-1} pour l'éther, 190 cm^{-1} pour l'éthanol). Ces derniers correspondent donc bien à l'établissement d'une liaison hydrogène entre le solvant et l'indole.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour la détermination précise des énergies de formation de ces complexes, de leur structure, de leur dynamique de formation dans le jet.

C O N C L U S I O N S

(15) F. Fuke et K. Kaya
Chem. Phys. Lett. 91, 311,(1982)
(16) Pauling
Proc. Nat'C Acad U.S. 14, 359 (1928)
(17) C.A. Coulson, Research (London) 10, 149, (1957)
(18) A. Kadiri - Thèse Bordeaux (1973)
(19) H. Abe, N.M. Mikami et M. Ito
J. Phys. Chem. 86, 1768 (1982)
(20) P.M. Felker et A.H. Zewail
Chemical Physic Letters, vol. 94, 448 (1983)
(21) G. Pimentel et A.L. Mc Clellan. The Hydrogen bond. W.H. Freeman and Comp, San Francisco (1960)
(22) S.G. Kukolich & J.A. Shea
J. Chem. Phys. 77, 5242, (1982)

CONCLUSIONS

Nous présentons ce travail comme une des premières synthèses entre les études en phase condensée et l'observation de la liaison hydrogène en jet supersonique.

Ces méthodes appliquées simultanément au NMI et à l'Indole ont permis de dégager les conclusions suivantes :

Les modifications des spectres électroniques de l'indole et ses dérivées sont dues à deux types d'interactions:

Le déplacement de Stokes observé dans les solutions polaires de l'indole et de ses dérivés doit être attribué à des interactions non spécifiques de type dipole-dipole, correspondant au changement de l'environnement du soluté dans la cage du solvant observé par spectroscopie résolue dans le temps.

La formation en solution de complexes reliés par des ponts d'hydrogène. Leur existence et la nature de la liaison hydrogène ont été confirmés par leur observation en jet supersonique.

Grâce à la confluence des techniques propres à la phase condensée et à l'étude des molécules isolées ultra froides, nous pouvons envisager maintenant d'étudier : l'énergie de liaison de complexes à liaison hydrogène leur structure et leurs interactions avec l'environnement en phase condensée.

Térésa MONTORO

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES INTERACTIONS MOLECULAIRES APPLIQUEES AUX COMPOSES INDOLIQUES

RESUME

Ce travail porte sur l'étude spectroscopique des interactions solvant-soluté, appliquée au cas de l'indole et ses dérivés dont la fluorescence en solution polaire présente un grand déplacement de Stokès.

L'étude systématique de la fluorescence en milieu polaire et non polaire en fonction de la température montre que l'indole à la différence de son dérivé le N-méthyl-indole (NMI) forme des complexes avec les molécules des milieux polaires (alcools). Le déplacement de Stokès est dû, dans ces solvants, aux interactions dipolaires entre le soluté (NMI ou Indole complexe) et le solvant. Les expériences réalisées en jet supersonique (phase gazeuse) montrent que les complexes de l'indole se forment par liaison hydrogène.

MOTS CLES :

INTERACTION SOLVANT-SOLUTE, INDOLE ET DERIVES, FLUORESCENCE, SPECTROSCOPIE RESOLUE DANS LE TEMPS, JET SUPERSONIQUE, LIAISON HYDROGENE, DEPLACEMENT DE STOKES